



UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS DE TOURS



École Doctorale EMSTU

Laboratoire GREMAN - Groupement de recherche Matériaux Microélectronique Acoustique
Nanotechnologies - UMR 7347

THÈSE présenté par :

Tristan BARBIER

soutenue le : 10 décembre 2012

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université François - Rabelais

Spécialité : Sciences des Matériaux

Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux à permittivité colossale

THÈSE DIRIGÉE PAR :

AUTRET-LAMBERT Cécile
GERVAIS François

Maitre de Conférence, Université de TOURS
Professeur, Université de TOURS

RAPPORTEURS :

GUILLEMET-FRITSCH Sophie
SMITH Agnès

Chargée de recherche, Université de TOULOUSE
Professeure, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle

JURY :

GUILLEMET-FRITSCH Sophie
SMITH Agnès
WAHL Alexandre
AUTRET-LAMBERT Cécile
GERVAIS François

Chargée de recherche, Université de TOULOUSE
Professeure, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle
Professeur, École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen
Maitre de Conférence, Université de TOURS
Professeur, Université de TOURS

Remerciements

Ca y est, le moment est arrivé... cet instant à la fois tant espéré et tant redouté ces derniers mois, cet instant qui marque la fin d'un cycle mais aussi le début d'un autre, la dernière pierre de l'édifice avant de partir vers d'autres horizons. Hé oui, voici l'heure des remerciements, les dernières pages à écrire pour boucler ce manuscrit !

Tout d'abord, j'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance envers François Gervais, directeur du feu LEMA, qui a su m'accorder sa confiance pour mener à bien ce projet de thèse. Ce doctorat, réalisé sous un contrat BDI CNRS/CNRS (le seul de France !) n'aurait pu avoir lieu sans son aide précieuse. Je remercie François Gervais, de tous les précieux conseils qu'il a su me prodiguer durant ces trois années de travail. Malgré les difficultés rencontrées, il a toujours été présent pour me donner des conseils scientifiques et stratégiques, m'orienter dans mes démarches et m'encourager tout en me laissant très autonome. De plus ce passionné de science, m'a transmis sa passion pour la recherche.

Je tiens également à remercier très sincèrement Cécile Autret-Lambert pour avoir assuré la co-direction de cette thèse. Elle a su, durant ces trois ans, se rendre disponible (malgré un emploi du temps plus que chargé !) et me transmettre un enseignement de qualité. Merci Cécile, pour ta patience, ta bonne humeur communicative et pour les magnifiques clichés et photos TEM que tu as réalisés.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury, et plus particulièrement à Sophie Guillemet-Fritsch, chargée de recherche CNRS à l'université Paul Sabatier et à Agnès Smith ex-directrice de l'école nationale supérieure de céramique industrielle (ENSCI), pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers les personnes qui ont particulièrement contribué à ce travail : Dominique Génard pour sa disponibilité et pour ses conseils en MEB et CVD. Mustapha Zaghrioui et Mohamed El amrani (alias double Mo) pour leurs aides précieuses concernant les séquences du PPMS et les titrages iodométriques. Christophe Honstettre (Zouzou) pour la réalisation du « Zouzoumaton 2.0 » © qui nous a permis de réaliser les mesures d'impédance en température, ainsi que pour toutes les discussions souvent animées, concernant les résultats que nous avons pu avoir autour d'un café. Jean-Paul Rusiecki pour ses compétences hors-normes en micro et macro mécanique, il a su avec l'aide de Christophe, créer à partir de rien des dispositifs fonctionnels (et

REMERCIEMENTS

très utiles) tel que le « Zouzoumaton », la presse isostatique « de poche » ainsi que son tire-bouchon ... Sylvain Roger pour son aide sur les synthèses. Olivier Motret pour les bons moments passés à créer, organiser et animer des stands aux différentes fêtes de la science ! Sébastien Barranger pour son aide en HTML / PHP et les nombreuses discussions autour d'un bon café ! Antoine Ruyter pour sa bonne humeur devenue inaltérable ! Nicolas Di Scala pour son aide sur les différentes macros réalisées.

Je continuerais par une série de dédicaces à tous les stagiaires qui ont également apporté une aide à ce travail : Benjamin Bernard, Denis Toru, Anis, Alexia Charron, Baptiste Polteau, Roland Dubosc, Rémi Marchand et Olivier Lochet.

Ainsi qu'aux anciens thésards/posts docs : Sonia Almeida Didry, Jean François Lagrange (Jeffou), Romain Bodeux, Yaouen Fily, Hamid Choujaa (Mimid).

Une pensée va aussi à toutes les personnes du LEMA, du LMP ainsi qu'aux divers membres du département de Chimie.

Enfin je ne saurais clore cette thèse sans remercier mes parents Nathalie et Bernard, ainsi que ma sœur Anaëlle qui m'ont soutenu tout au long de ces interminables études. Ainsi que Estelle Roy (Stelloute) à qui je dois beaucoup, autant pour la patience qu'elle a su me témoigner, que pour le temps où elle m'a accompagné ou plutôt supporté !

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Résumé

La problématique des condensateurs céramiques à très hautes performances est récurrente dans de nombreux secteurs de l'énergie électrique. Elle prend toute son acuité en microélectronique « nomade », où les circuits doivent être de plus en plus miniaturisés. Ces condensateurs, peuvent occuper jusqu'à 50 % de l'espace sur le circuit imprimé, réduire leurs dimensions devient donc un impératif. Dans ce contexte de nouveaux matériaux à permittivité colossale ont été découverts, comme par exemple $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO). Le mécanisme IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance), décrivant des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants, permet aujourd'hui d'expliquer ces fortes permittivités. Cependant l'origine de la semi-conductivité des grains ainsi que le caractère isolant des joints de grains donne encore matière à controverse. Ce travail a donc un double objectif, d'une part concevoir un matériau possédant des propriétés diélectriques similaires à CCTO, et d'autre part comprendre les différents mécanismes responsables de ces permittivités exceptionnelles.

La première partie de ce manuscrit présente les caractéristiques d'usages des condensateurs, elle a également pour objectif de lister les mécanismes qui ont été proposés par la communauté scientifique pour tenter d'expliquer la forte permittivité de CCTO. La deuxième partie présente d'une part les techniques de caractérisations qui ont été utilisées pour analyser les composés présentés dans ce manuscrit, en insistant plus particulièrement sur la spectroscopie d'impédance, largement utilisée dans cette étude. Elle présente d'autre part les techniques de synthèses qui ont été expérimentées pour synthétiser un nouveau matériau à permittivité colossale : $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Les caractérisations structurale et micro-structurale de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ seront évoquées dans la troisième partie de ce manuscrit. Enfin, les diverses optimisations qui ont été réalisées sur $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, pour tenter d'améliorer ces propriétés diélectriques, seront évoquées. Nous détaillerons dans cette dernière partie les substitutions ayant été réalisées sur le site du baryum et du manganèse, ainsi que la création d'une phase possédant un cation différent de l'actuel yttrium et présentant également des propriétés diélectriques très intéressantes.

Mots clés :

Spectroscopie d'impédance, Diffraction des rayons X, Pérovskites Hexagonales, Permittivité, IBLC, macle, Synthèse par voie Sol-gel.

RÉSUMÉ

Abstract

The problem of ceramic capacitors with very high performance is recurrent in many areas of Electrical Energy. It takes all its acuteness in « nomadic » microelectronics (cell phone, tablet, mp3 player...) where the circuits must be increasingly miniaturized. These capacitors can take up to 50 % of the space on the PCB, reducing their size becomes an imperative. In this context new materials with colossal permittivity were discovered, such $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO). The mechanism IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance), describing semiconductor grains and insulating grain boundaries can now explain these high permittivities. However, the origin of the semiconductivity grains and the insulating character of grain boundaries give even controversial. The aim is thus two-fold, on one hand to synthesize a material possessing similar dielectric properties to CCTO, and on the other hand to understand the various mechanisms responsible for these exceptional permittivity.

The first part of this thesis presents various characteristics of capacitors uses, it also aims to list the mechanisms that have been proposed by the scientific community to try to explain the high permittivity of CCTO. The second part presents firstly the characterization techniques which were used to analyze all the compounds described in this manuscript, with particular emphasis on impedance spectroscopy. It presents on the other hand synthesis techniques that have been tried to synthesize a new material with colossal permittivity : $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Structural and micro-structural characterizations of $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ will be discussed in the third part to the manuscript. Finally, the various optimizations that were performed on $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, to try to improve the dielectric properties, will be discussed. We detail in this last part substitutions having been made on the site of barium and manganese and the creation of a phase having a different cation in the present yttrium site and having dielectric properties very interesting also.

Keywords :

Impedance spectroscopy, X-ray diffraction, Hexagonal Perovskites, Permittivity, IBLC, twinning, Synthesis by Sol-gel.

ABSTRACT

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 15 |
| 1 Etat de l'art | 19 |
| 1.1 Généralités sur les condensateurs | 19 |
| 1.1.1 Définitions des principales grandeurs physiques utilisées | 19 |
| a) La permittivité | 19 |
| b) La conductivité | 22 |
| 1.1.2 Présentation et caractéristiques des condensateurs | 22 |
| 1.2 Les matériaux diélectriques des condensateurs | 24 |
| 1.2.1 La structure pérovskite | 24 |
| 1.2.2 $BaTiO_3$ | 25 |
| a) Structure | 26 |
| b) Propriétés | 27 |
| 1.2.3 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ | 28 |
| a) Structure | 28 |
| b) Propriétés | 29 |
| 1.2.4 Nouveaux matériaux à forte permittivité : les pérovskites hexagonales | 30 |
| a) Structure | 30 |
| b) Cas de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | 31 |
| 1.3 Les mécanismes liés aux fortes réponses diélectriques | 32 |
| 1.3.1 Les mécanismes intrinsèques | 32 |
| a) Ferroélectrique et relaxeur | 32 |
| b) Inhomogénéité cationique | 33 |
| 1.3.2 Les mécanismes extrinsèques | 33 |
| a) Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC) | 33 |
| b) Double Barrier Layer Capacitance (DBLC) | 36 |
| c) Surface Barrier Layer Capacitance (SBLC) | 37 |
| 1.4 Conclusion | 37 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2 | Techniques de caractérisations et voies de synthèses | 39 |
| 2.1 | Les techniques de caractérisations | 39 |
| 2.1.1 | Les techniques d'analyses sur poudre | 39 |
| | a) La diffraction des rayons X | 39 |
| | b) La diffraction des neutrons | 40 |
| | c) L'analyse des données de diffraction | 41 |
| | d) Utilisation couplée des rayons X et des neutrons | 42 |
| | e) La dilatométrie | 43 |
| | f) La spectrométrie photoélectronique X (XPS) | 44 |
| 2.1.2 | Propriété électriques et magnétiques | 45 |
| | a) La résonance paramagnétique électronique (RPE) | 45 |
| | b) Mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation | 48 |
| 2.1.3 | La microscopie électronique | 49 |
| | a) Microscopie électronique à balayage (MEB) | 49 |
| | b) Microscopie électronique en transmission (MET) | 50 |
| 2.1.4 | La spectroscopie d'impédance | 52 |
| | a) Représentation graphique de l'impédance complexe : | 53 |
| | b) Le modèle idéal : Relaxation de type Debye | 55 |
| | c) Le modèle de Cole-Cole | 56 |
| | d) Les autres modèles | 58 |
| | e) Cas des diélectriques inhomogènes | 58 |
| 2.1.5 | Les mécanismes de conduction | 59 |
| | a) La conduction électronique | 59 |
| | b) La conduction ionique | 60 |
| 2.2 | Elaboration des poudres oxydes céramiques | 60 |
| 2.2.1 | Synthèse par voie sèche | 61 |
| | a) Synthèse à l'état solide | 61 |
| | b) Synthèse par micro-ondes | 61 |
| 2.2.2 | Synthèse par voie liquide ou chimique | 62 |
| | a) Synthèse par voie Pechini | 62 |
| | b) Synthèse par voie citrate modifiée | 64 |
| 2.3 | La mise en forme des échantillons | 66 |
| 2.3.1 | Le pressage uniaxial | 66 |
| 2.3.2 | Le pressage isostatique | 66 |
| 2.3.3 | Le polissage | 66 |
| 2.4 | Comparaison des matériaux issus des différentes voies de synthèse | 67 |
| 2.4.1 | La diffraction des rayons X | 67 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.4.2 | La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 70 |
| 2.4.3 | Les propriétés diélectriques | 74 |
| 2.4.4 | Effet de l'atmosphère de recuit | 78 |
| | a) Présentation | 79 |
| | b) Structure des différents échantillons réalisés | 79 |
| | c) Propriétés diélectriques | 82 |
| 2.4.5 | Conclusion | 84 |
| 3 | Structure et microstructure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | 85 |
| 3.1 | Présentation générale de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | 85 |
| 3.2 | Structure et microstructure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ synthétisé par voie citrate modifiée | 86 |
| 3.2.1 | Diffraction électronique à température ambiante | 86 |
| 3.2.2 | Diffraction des rayons X et des neutrons à température ambiante : Affinement combiné | 87 |
| 3.2.3 | Paramètres structuraux obtenus par affinement des diagrammes combinés | 88 |
| 3.3 | Microscopie électronique | 91 |
| 3.3.1 | Microscopie électronique à balayage : taille de grain, densité | 91 |
| 3.3.2 | Microscopie électronique en transmission | 92 |
| 3.3.3 | Diffraction neutronique en température | 96 |
| 3.4 | Mesures magnétiques | 97 |
| 3.4.1 | ACMS-VSM | 97 |
| 3.4.2 | Structure et valence du manganèse vérifié par XPS | 98 |
| 3.4.3 | Résonance paramagnétique électronique | 99 |
| 3.5 | Spectroscopie d'impédance | 100 |
| 3.5.1 | Représentation de Nyquist | 101 |
| 3.5.2 | Permittivité, tangente de perte, conductivité à température ambiante et en température. | 102 |
| 3.6 | Conclusion | 107 |
| 4 | Optimisation des propriétés diélectriques de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | 109 |
| 4.1 | Par substitution cationique | 110 |
| 4.1.1 | Substitution cationique sur le site A : AA'BO | 110 |
| | a) Substitution au Calcium | 110 |
| | b) Substitution au Strontium | 116 |
| | c) Conclusion sur les substitutions réalisées sur le site A | 121 |
| 4.1.2 | Substitution cationique sur le site B : AA'BO | 122 |
| | a) Substitution au Cuivre | 122 |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------------|
| b) Substitution au Titane | 140 |
| 4.2 Optimisation des propriétés diélectriques par la conception d'un nouveau matériau | 150 |
| 4.2.1 $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | 151 |
| a) Synthèse, structure et microstructure | 151 |
| b) Propriétés magnétiques | 153 |
| c) Propriétés diélectriques | 157 |
| d) Conclusion | 159 |
| Conclusion | 161 |
| Annexes | 167 |
| A Publications | 167 |
| Index | 186 |

Introduction

L'électronique est depuis le début du XXIème siècle¹ un outil présent dans notre quotidien. Au fur et à mesure des découvertes des possibilités de l'électricité, les composants et applications électroniques ont vu le jour. Avec tout d'abord la découverte du téléphone, puis de la radio, de la télévision etc... Ce n'est que dans les années 1950, avec la découverte des premiers semi-conducteurs, que l'électronique se tourne vers la miniaturisation et qu'elle devient alors *microélectronique*.

Bien que depuis cette date la microélectronique est de plus en plus présente dans la vie de tous les jours (automobile, aviation, électroménager etc...), c'est principalement la téléphonie qui a le plus profité de cette miniaturisation, avec en 1973 la naissance du premier téléphone « portable »². Il fallut attendre 1983, 10 ans de développement et plus de 100 millions de dollars en coût de recherche, pour que les téléphones soient suffisamment miniaturisés et pour qu'ils puissent être qualifiés de « mobiles ». Au début des années 1990, les téléphones cellulaires sont devenus assez petits et bon marché pour intéresser le consommateur moyen (1992 pour la France). Ces modèles dits de seconde génération sont de taille et de masse plus faibles que leurs prédécesseurs, grâce notamment aux différents progrès apportés aux composants et batteries. Ces innovations sont à l'origine d'un véritable « boom » de la téléphonie mobile auprès du grand public. Selon un sondage ARCEP, il y a actuellement plus de 53 millions de téléphones portables en activité en France, ce qui représente 84 % de la population Française. A l'échelle mondiale, il s'est vendu 1,5 milliards de téléphones en 2011, ce qui fait passer le nombre d'abonnés de 720 millions en 2000 à plus de 5 milliards en 2011.

Aujourd'hui, l'explosion des appareils dit « nomades » (baladeur mp3, tablette tactile, micro-ordinateur, smart-phone...), avec de plus en plus de fonctionnalités embarquées, pousse les micro-électroniciens à concevoir des systèmes avec une densification accrue des composants et donc une miniaturisation encore plus poussée. A l'heure actuelle, les téléphones portables (et autres appareils nomades) comportent plusieurs centaines de composants discrets (résistance, capacitance, inductance, diode, etc...), qui permettent d'assurer le bon fonctionnement du circuit intégré. Ces composants, suivant leurs natures, peuvent occuper jusqu'à 50 % de la surface des circuits imprimés, réduire leurs dimensions devient alors un impératif. Ce sont notamment les condensateurs de découplage / filtrage qui sont depuis longtemps un frein à la miniaturisation des composants discrets. L'augmentation de la densité d'intégration a été à l'origine d'un certain nombre de travaux depuis une

1. 1904 : Naissance de l'électronique avec l'invention du tube à diode par Fleming

2. Dr Martin Cooper, MOTOROLA

dizaine d'années et plusieurs axes de recherche ont été explorés à partir de l'expression de la capacitance d'un condensateur. Pour un condensateur céramique plan, la capacité est fonction de la nature du matériau diélectrique et de ces caractéristiques géométriques suivant la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{e} \quad (1)$$

où ϵ , S et e sont respectivement la permittivité, la surface des électrodes et l'épaisseur du diélectrique.

Dans le cas de condensateurs plans, la diminution de la surface peut être compensée par la diminution de l'épaisseur du diélectrique. Durant de nombreuses années, l'oxyde de silicium, SiO_2 ($\epsilon_r = 3,9$) a été utilisé comme diélectrique sous la forme de couches minces (≈ 100 nm) [1]. Néanmoins, les capacités exigées aujourd'hui nécessiteraient (pour une même dimension d'armature) des épaisseurs de diélectrique très en deçà des valeurs permises pour limiter les problèmes de courant de fuite et de tenue en tension. Une autre solution pour miniaturiser les condensateurs tout en conservant leurs valeurs de capacités, consiste à utiliser des matériaux diélectriques dont la permittivité relative est très élevée. Certains de ces matériaux, comme les oxydes ferroélectriques sont connus depuis longtemps, on peut citer par exemple $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ [2, 3, 4, 5, 6] ou $(Pb_{1-x}Zr_x)TiO_3$ [7]. Bien que ces matériaux, actuellement commercialisés permettent l'obtention de bonnes capacités surfaciques en films minces, jusqu'à 30 nF/mm² [8, 9, 10, 11], le matériau le plus utilisé actuellement à l'échelle industrielle est le titanate de baryum, $BaTiO_3$ ($\epsilon_r = 7\,700$) [12]. Il peut être utilisé sous la forme de films minces (≈ 100 nm) ou de multi-couches (≈ 100 µm / couche). Mais ces matériaux ferroélectriques possèdent un inconvénient majeur, ils sont très dépendants de la température, ils présentent un pic de permittivité au voisinage de leurs températures de transition ferroélectrique - paramagnétique (T_C), ce qui les rend difficilement intégrables dans des systèmes soumis à des différences de températures supérieures à 75 °C.

En 1967, la première synthèse de la phase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (ou $Ca_{0,25}Cu_{0,75}TiO_3$) a été réalisée par Deschanvres *et al.* [13]. Et ce n'est qu'en 2000 que Subramanian *et al.* ont mis en évidence les propriétés diélectriques exceptionnelles des composés de formules générales $ACu_3Ti_4O_{12}$ et $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ [14].

Suite à cette découverte de nombreuses céramiques oxydes avec des permittivités supérieures à 100 000 ont alors été découvertes, et de multiples superlatifs ont été utilisés pour reporter la surprenante réponse diélectrique de ces matériaux comme : « Géante », « Colossale », « Enorme »... Parmi ces matériaux à forte permittivité, le titanate : $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) reste un excellent candidat du fait de sa constante diélectrique colossale atteignant 10^5 , constante sur une large gamme de température (de 100 à 600 K) et de fréquence allant de 10^2 à 10^6 Hz. Cependant des calculs théoriques (DFT) montrent que normalement CCTO devrait avoir une constante diélectrique comprise entre 40 et 50,7 (calcul effectué en supposant une parfaite stoechiométrie) [15].

De multiples études ont tenté d'intégrer le CCTO dans des systèmes fonctionnels, aussi bien en couches minces qu'en multicouches [16], mais les courants de fuite ainsi que la tenue en tension de ces différents dispositifs sont encore des facteurs limitant l'emploi de cette

céramique à l'échelle industrielle. De plus, comme les mécanismes permettant d'expliquer la réponse exceptionnelle de ces matériaux ne sont pas encore totalement identifiés, il est relativement difficile d'abaisser la tangente de perte et d'augmenter la tension de claquage tout en conservant de forte permittivité.

C'est pourquoi de nombreux chercheurs explorent de nouvelles familles de matériaux et à l'heure actuelle, une attention particulière est portée aux oxydes de manganèse, notamment à cause du panel de propriétés qu'ils peuvent présenter. On trouve par exemple, parmi ces oxydes, des matériaux pour les batteries au lithium, d'autres pour des applications catalytiques ou possédant une magnéto-résistance géante. Et plus récemment, a été mis en évidence la forte permittivité de certains de ces matériaux comme par exemple $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ [17].

En 2006, l'équipe de Kuang *et al.*, a montré, au travers d'un nouvel oxyde de manganèse : $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, qu'une pérovskite hexagonale pouvait également afficher une permittivité analogue à celle de CCTO, stable en fréquence et en température [18]. Cependant, tout comme pour CCTO, les mécanismes permettant d'expliquer ces propriétés diélectriques exceptionnelles, ne sont pas encore bien définis.

Cette étude a donc un double objectif majeur, premièrement synthétiser un matériau à permittivité colossale, et deuxièmement comprendre les différents mécanismes permettant d'expliquer ces réponses inhabituelles.

Ce manuscrit se composera donc de quatre parties. Le premier chapitre sera principalement consacré aux caractéristiques d'usages des condensateurs. Il a également pour objectif de lister les différents mécanismes qui ont été proposés par la communauté scientifique pour tenter d'expliquer la forte permittivité de CCTO.

Le chapitre 2 présente d'une part les différentes techniques de caractérisations qui ont été utilisées pour analyser les divers composés présentés dans ce manuscrit, en insistant plus particulièrement sur la spectroscopie d'impédance, largement utilisée dans cette étude. Et présente d'autre part les diverses techniques de synthèses qui ont été expérimentées pour synthétiser $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

Le chapitre 3 est dédié à la caractérisation structurale et micro-structurale de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Nous nous attacherons principalement à comprendre les différents mécanismes mis en jeu dans la réponse diélectrique de ce matériau.

Le chapitre 4 est consacré aux divers optimisations qui ont été réalisées sur $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, pour tenter d'améliorer ces propriétés diélectriques. Seront détaillées dans cette partie les substitutions ayant été réalisées sur le site du baryum et du manganèse, ainsi que la création d'une phase possédant un cation différent de l'actuelle yttrium et présentant également des propriétés diélectriques très intéressantes.

Chapitre 1

Etat de l'art

Les notions principales nécessaires à la compréhension de ce mémoire seront présentées dans ce chapitre. Dans une première partie, les grandeurs physiques intervenant dans les propriétés électriques des condensateurs seront définies, à savoir la permittivité et la conductivité. La seconde partie présentera les condensateurs céramiques, ainsi que les différentes caractéristiques qui leur sont propres. Les différents matériaux diélectriques utilisés pour réaliser ces condensateurs mais également des matériaux susceptibles d'équiper les « prochaines générations » de condensateurs, comme $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ou $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, seront ensuite abordés. Enfin les différents mécanismes, proposés par la communauté scientifique, permettant d'expliquer la forte permittivité associée à ces matériaux seront détaillés et discutés.

1.1 Généralités sur les condensateurs

1.1.1 Définitions des principales grandeurs physiques utilisées

Dans ce paragraphe, nous raisonnerons dans l'approximation des milieux diélectriques linéaires, homogènes et isotropes. Cette approximation permet d'exprimer simplement les relations entre chaque grandeur physique.

a) La permittivité

La permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu à un champ électrique appliqué. Au niveau microscopique, la permittivité d'un matériau diélectrique est liée à la polarisabilité \vec{P} électrique. Cette polarisabilité est reliée au déplacement électrique \vec{D} , qui représente l'influence du champ électrique sur l'organisation des charges électriques du milieu, et aussi au champ électrique \vec{E} intervenant dans les équations de Maxwell [19] :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.1)$$

La permittivité ϵ est alors définie par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (1.2)$$

1.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES CONDENSATEURS

Elle peut être exprimée par une quantité adimensionnelle : la permittivité relative ou constante diélectrique : ϵ_r ou k^1 , normalisée par rapport à la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (1.3)$$

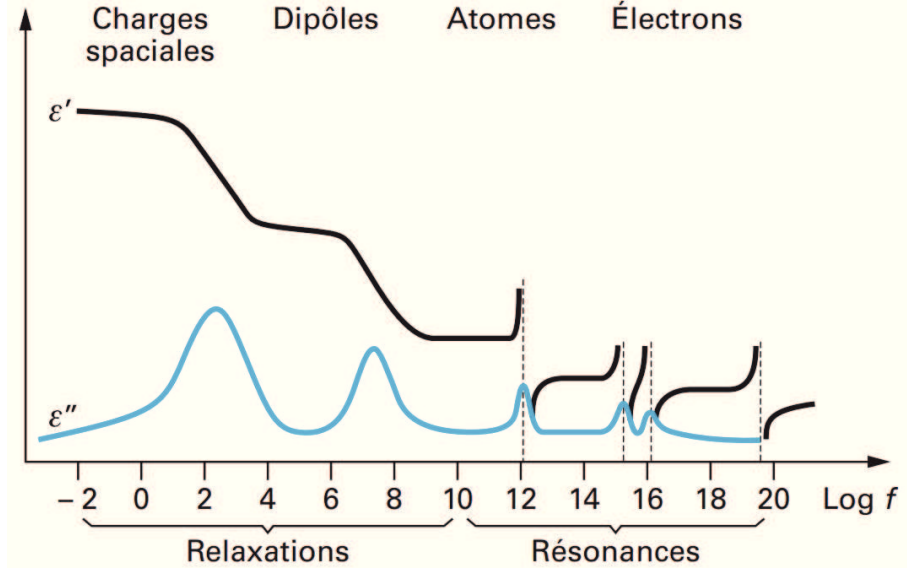


FIGURE 1.1 – Représentation schématisée des différents mécanismes de relaxation et de résonance responsables des variations de ϵ' et ϵ'' . ϵ' tend vers 1 à fréquence infinie.

La permittivité diélectrique d'un matériau réel est maximale sous tension continue, elle est également fonction de la fréquence d'oscillation du champ appliqué (figure 1.1). Elle décroît par palier avec la fréquence, car chaque entité qui se polarise a sa propre constante de temps. Ainsi, avec l'accroissement de la fréquence, seules les entités de plus en plus légères peuvent suivre, faisant décroître la polarisation. De plus, la polarisation du matériau ne répond pas instantanément au champ électrique ce qui induit une différence de phase. La permittivité diélectrique est donc en générale traitée comme une fonction complexe :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'_r(\omega) - i \epsilon''_r(\omega) \quad (1.4)$$

Avec :

$\epsilon'_r(\omega)$: Partie réelle de la permittivité, qui est reliée à l'énergie stockée dans le milieu.

$\epsilon''_r(\omega)$: Partie imaginaire de la permittivité, qui est reliée à la perte d'énergie dans le milieu.

Ces deux grandeurs sont reliées par les relations de Kramers-Kronig [20]. Elles dépendent également de la fréquence ou de la pulsation, suivant la figure 1.1, car la polarisation (ϵ'_r) décroît avec la fréquence et (ϵ''_r) traduit l'effet des pertes. A chaque pulsation ω_i , chaque système d'oscillation de charge de constante de temps τ_i aura un maximum de pertes pour $\omega_i \tau_i = 1$.

1. Le k, kappa en grec, représente la permittivité relative chez les anglo-saxons : $\epsilon = k \epsilon_0 \Leftrightarrow \epsilon_r \epsilon_0$

1.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES CONDENSATEURS

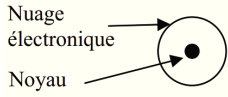

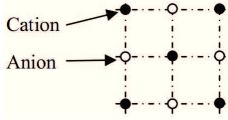
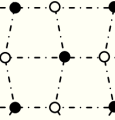
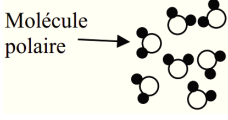
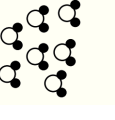
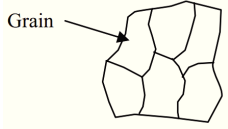
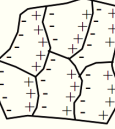
| Durée d'établissement | Type de Polarisation | Sans champ $E = 0$ | Sous champ $E \Rightarrow$ | Description |
|---------------------------|---------------------------------|---|---|--|
| 10^{-16} à 10^{-14} s | Electronique |  |  | Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes |
| 10^{-13} à 10^{-10} s | Ionique ou Atomique |  |  | Déplacement relatif d'ions, de charges opposées créant des dipôles |
| 10^{-9} à 10^{-3} s | Dipolaire |  |  | Déplacement de dipôles permanents qui s'orientent pour être parallèle au champ |
| 10^{-5} à 10^{+3} s | Charge D'espace ou Interfaciale |  |  | Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains... Créant une polarisation aux interfaces |

TABLE 1.1 – Description des différents types de polarisabilités.

1.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES CONDENSATEURS

La polarisation d'un système, est déterminée par l'ensemble des mouvements de charges présents au sein du matériau. Dans la polarisation d'un matériau diélectrique peuvent intervenir plusieurs mécanismes, avec des réponses cinétiques différentes [19], elles sont listées dans le tableau 1.1.

b) La conductivité

Dans un milieu diélectrique réel, il existe toujours une faible conductivité notée : $\sigma(\omega)$, généralement liée à différents mécanismes microscopiques comme les défauts. Cette conductivité est responsable d'un phénomène appelé : pertes diélectriques. Elles sont composées d'une part de perte de relaxation, associées aux dipôles permanents ou induits et d'autre part de pertes résistives, consommées par les charges mobiles.

La conductivité électrique complexe d'un matériau, noté $\sigma^*(\omega)$, peut s'écrire à partir de la fonction diélectrique :

$$\epsilon^*(\omega) \Rightarrow \sigma^* = i.\epsilon^*(\omega) \quad (1.5)$$

La conductivité électrique réelle $\sigma'(\omega)$ est alors reliée à la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ'' et s'écrit :

$$\sigma'(\omega) = \omega i.\epsilon''(\omega) \quad (1.6)$$

1.1.2 Présentation et caractéristiques des condensateurs

Les condensateurs, découverts en 1745 par Ewald Georg von Kleist, sont des composants électroniques passifs élémentaires [21]. Ils sont constitués de deux armatures conductrices appelées « électrodes », séparées sur toute l'étendue de leurs surfaces par un matériau diélectrique de faible épaisseur. Le matériau diélectrique peut être défini comme étant un matériau isolant homogène, qui peut contenir un champ électrique : il s'agit donc d'un matériau qui n'a pas de porteur de charge libre (ou très peu) dans tout son volume (un exemple idéal serait le vide absolu). La propriété majeure des condensateurs est de pouvoir stocker des charges électriques opposées sur ses armatures. La valeur absolue de ces charges est proportionnelle à la valeur absolue de la tension qui lui est appliquée. Le condensateur est caractérisé par le coefficient de proportionnalité entre charge et tension appelé *capacité électrique* exprimée en Farad (F). La relation caractéristique d'un condensateur idéal est :

$$I = C \frac{dU}{dt} \quad (1.7)$$

Avec :

- I = intensité du courant en Ampère (A)
- U = tension aux bornes du composant en Volt (V)
- C = capacité électrique du condensateur en Farad (F)

Il existe de nombreux condensateurs différents, caractérisés par leurs architectures et par la nature du diélectrique. Les différentes performances de ces condensateurs sont direc-

1.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES CONDENSATEURS

tement liées à la qualité du diélectrique employé. De manière générale, les condensateurs se divisent en 2 catégories :

- Les condensateurs *non polarisés*, généralement de faible valeur (nanofarad ou microfarad), sont principalement de technologie « Mylar » ou « Céramique »
- Les condensateurs dit *polarisés*, sont eux sensibles à la polarité de la tension électrique qui leur est appliquée : ils ont une borne positive et une borne négative. Ce sont des condensateurs de technologie électrolytique ou tantale. (Une erreur de branchement ou une inversion de tension conduit à leur destruction qui peut être explosive.)

Nous nous intéresserons ici aux condensateurs céramiques plans (figure 1.2a), ils sont largement utilisés dans les circuits électroniques, de part leur faible encombrement et leur gamme très étendue de capacité (de 0,5 pF à 30 μ F selon la nature de la céramique). Ces condensateurs se trouvent généralement sous forme de disques ou de multicouches et dans chaque cas la capacité peut être obtenue grâce à la relation suivante :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (1.8)$$

Avec :

- ϵ_0 : la permittivité du vide
- ϵ_r : la permittivité relative
- S : la surface des électrodes
- d : l'épaisseur du diélectrique

Dans un condensateur réel il existe toujours des pertes diélectriques, généralement appelées courants de fuite. Elles correspondent à l'injection de porteurs, provenant des armatures métalliques, à travers la bande de conduction de l'isolant. Il est alors possible de représenter schématiquement ces condensateurs, en associant un condensateur parfait (C) et une résistance (R_f) en parallèle. Il est nécessaire d'ajouter une bobine (L), représentant l'inductance du bobinage (des connections) ainsi qu'une résistance série équivalente (R_s) (figure 1.2b). Dans toute la suite du manuscrit, nous ne tiendrons pas compte des connections (bobine + résistance série équivalente) car l'impédancemètre utilisé compense le signal induit par ses connections. L'élément résistif (R_f) est directement lié aux pertes diélectriques et à la conductivité, présentes au sein du matériau. Le courant total i_t traversant le composant est la somme du courant de charge i_c et du courant de fuite i_f .

Pour quantifier le degré d'absorption électrique d'un matériau diélectrique, à une fréquence donnée, on utilise généralement le facteur de perte (qui est exprimé en %) :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''(\omega)}{\epsilon_r'(\omega)} \quad (1.9)$$

Ce facteur qui est fondamental pour l'utilisation d'un matériau diélectrique, en particulier aux hautes fréquences, peut être défini dans le plan complexe des impédances comme étant l'écart au condensateur parfait (figure 1.2b).

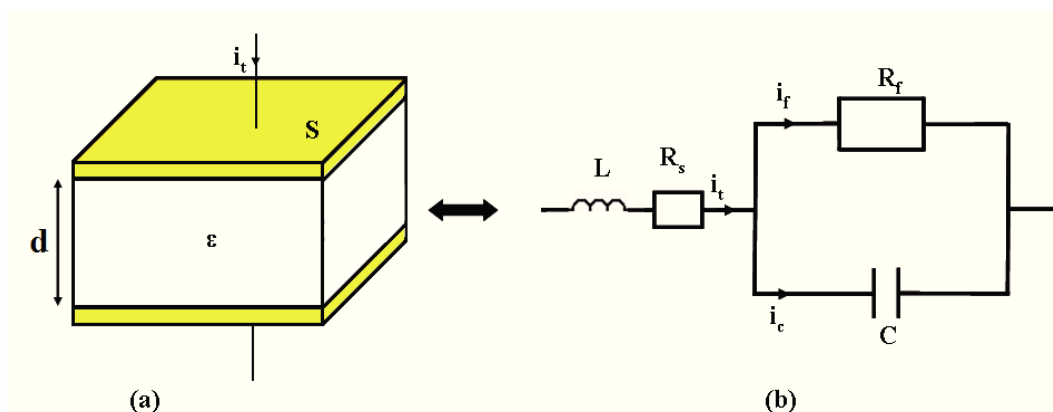


FIGURE 1.2 – Condensateur céramique plan (a) et le modèle électrique équivalent (b).

1.2 Les matériaux diélectriques des condensateurs

En s'appuyant sur l'équation 1.8, on s'aperçoit que le développement de condensateurs avec des capacités plus élevées, implique soit la recherche de nouveaux matériaux pour adapter ϵ_r , soit de modifier la géométrie du condensateur : S/d . Cette double stratégie est actuellement employée dans le domaine de la microélectronique lorsqu'il s'agit d'augmenter la capacité. Dans le cas où la géométrie S/d est fixée, on cherche alors à remplacer le matériau diélectrique actuel (SiO_2 : $\epsilon'_r = 3,9$) par un oxyde de plus grande permittivité. Dans le cas des condensateurs de découplage, les industriels se tournent aujourd'hui vers de nouveaux matériaux, comme les oxydes ferroélectriques que nous verrons dans une première sous partie, avec l'exemple de $BaTiO_3$. Puis dans une seconde sous partie nous parlerons de nouveaux matériaux à fortes permittivités comme $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ou $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

1.2.1 La structure pérovskite

La famille des composés de structure pérovskite est très vaste, elle porte le nom de Mr Perovski qui fut le premier à découvrir cette structure, nom qui est également celui du minéral $CaTiO_3$, première structure pérovskite à être caractérisée. Leur formule générale est ABX_3 où **A** est le plus fréquemment un alcalin ou un alcalino-terreux, **B** un métal de transition et **X** un anion, généralement O^{2-} ou F^- . Les nombreuses possibilités de couple cation **A** - cation **B** engendrent une grande diversité de composés réalisables et selon leur nature, il est possible d'observer une multitude de propriétés intéressantes comme des propriétés diélectriques, électriques, magnétiques, optiques, catalytiques et supraconductrices. Ce qui explique les nombreuses applications de ces matériaux, qui ont poussé les chercheurs à s'intéresser à ce type de structure depuis une vingtaine d'année.

Cette structure peut être décrite comme un enchaînement, dans les trois dimensions de l'espace, d'octaèdres liés par les sommets. La maille cristalline de la pérovskite idéale est cubique ($a \approx 3,8 \text{ \AA}$; groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Elle est représentée sur la figure 1.3(a), avec le cation B au centre de la maille. Une autre manière de décrire la pérovskite consiste

1.2. LES MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES DES CONDENSATEURS

à considérer l'empilement des plans $[AO_3]$ selon l'axe A_3 direction $[111]$. Ils adoptent un empilement de type ABC, ce qui conduit à la création d'un réseau d'octaèdres reliés par les sommets. Dans cette séquence d'empilement, chaque couche est entourée de deux couches différentes : de telles couches sont notées c (comme cubique), par analogie à l'empilement de référence cubique à faces centrées (ABC). Aussi, la présence d'une couche c dans un empilement de couches $[AO_3]$ implique l'existence d'un motif où deux octaèdres sont reliés par un sommet (confère figure 1.3b). Dans ce type d'empilement, les cations B occupent alors les sites octaédriques entre ces couches $[AO_3]$.

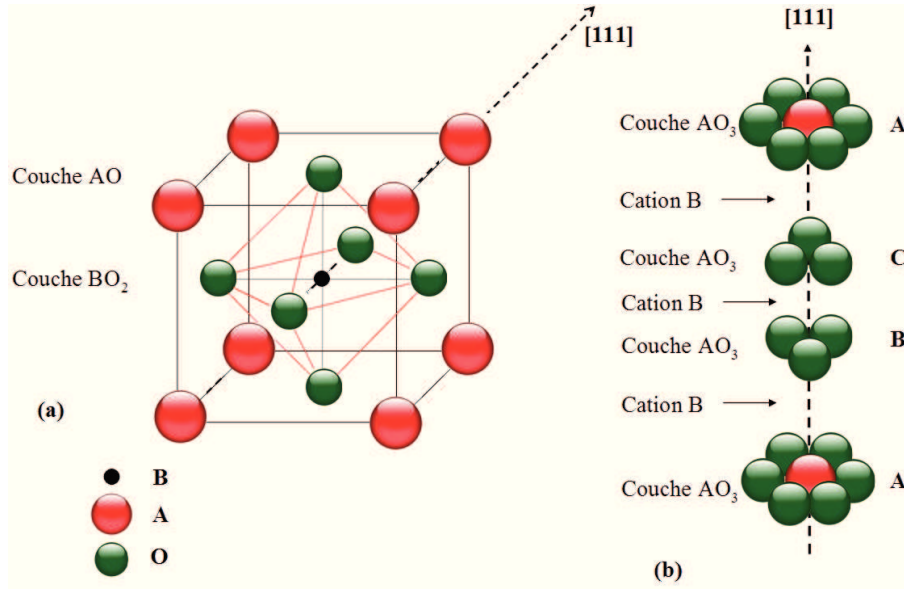


FIGURE 1.3 – La structure pérovskite idéale (a). Empilement des couches AO_3 suivant une succession ABC (b).

Les pérovskites s'éloignent parfois de la structure cubique idéale. Les distorsions, les inclinaisons ou encore les déplacements de cations hors du centre des octaèdres peuvent perturber la structure et abaisser la symétrie. Le facteur de Goldschmidt permet de rendre compte de ces déformations [22]. Il est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.10)$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène O. Pour un empilement parfait de sphère, ce facteur est égale à 1. Suivant la taille des ions, il peut s'écarter de cette valeur. L'empilement reste stable si ce facteur est environ compris entre 0,80 et 1,1 (0,85 - 0,87 = structure quadratique, 0,88 - 1,00 = structure cubique, 1,00 - 1,06 = structure hexagonale).

1.2.2 $BaTiO_3$

Le titanate de baryum, de formule $BaTiO_3$, a été découvert à la fin des années 1940 [23]. Il est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau

1.2. LES MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES DES CONDENSATEURS

modèle pour l'étude de la ferroélectricité. Employé sous forme de céramique massive ou de couche mince, le titanate de baryum est très utilisé dans l'industrie pour ses propriétés diélectriques et piézoélectriques.

a) Structure

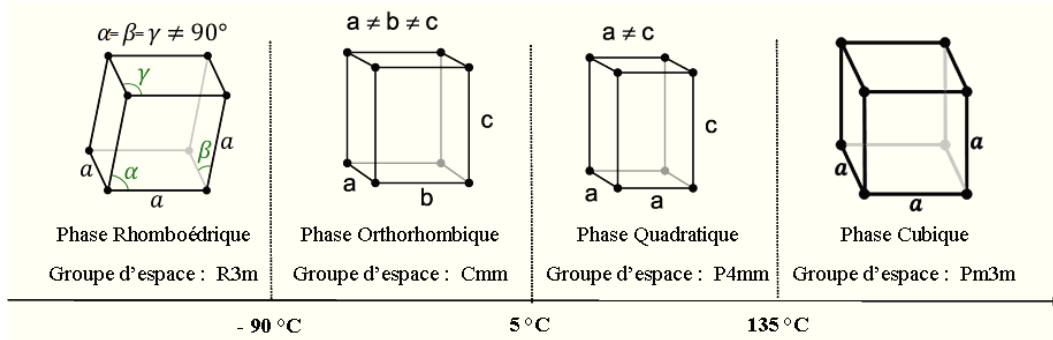


FIGURE 1.4 – Transitions de phase successives du composé $BaTiO_3$ (températures de transitions données pour un monocristal de $BaTiO_3$) [24].

$BaTiO_3$ cristallise dans une structure de type pérovskite ABO_3 (figure 1.3). Ce composé, possède trois transitions de phase cristallographique : cubique - quadratique², quadratique - orthorhombique et orthorhombique - rhomboédrique. Ces différentes transitions de phase successives de $BaTiO_3$ sont représentées sur la figure 1.4. Les différentes températures de transition sont respectivement de 135 °C [23] , 5 °C et - 90 °C [25, 26].

Au dessus de 135 °C (température de Curie = T_C) et dans des conditions normales de pression le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille $a = 4,031 \text{ \AA}$ [27]. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre et les atomes de titane occupent alors leurs positions d'équilibre, au centre de cet octaèdre. Le moment dipolaire de la maille de $BaTiO_3$ dans l'état cubique est donc nul.

En dessous de la température de Curie, les octaèdres d'oxygènes s'allongent selon \vec{c} et la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique (groupe d'espace $P4mm$), cette transition de phase est de type displacive, c'est-à-dire que les ions se déplacent dans la maille entraînant alors un changement de volume. La position du titane devient centrosymétrique, et il existe alors deux positions possibles pour l'ion Ti^{4+} (selon \vec{c}), décalées dans un sens ou dans l'autre par rapport au plan médian de la maille (figure 1.5). Le barycentre des charges positives est alors décalé par rapport au barycentre des charges négatives. Ces deux configurations possibles correspondent à deux états de polarisation spontanée $\pm \vec{P}_s$. Le matériau est dans un état ferroélectrique. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 3,993 \text{ \AA}$ et $c = 4,036 \text{ \AA}$ [28]. Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée, dirigée selon l'axe \vec{c} , est de $26 \mu C/cm^2$ à température ambiante.

Dans un souci de lisibilité, seules les phases cristallines existant au dessus de 5 °C seront décrites.

2. Cette transition est de type displacive

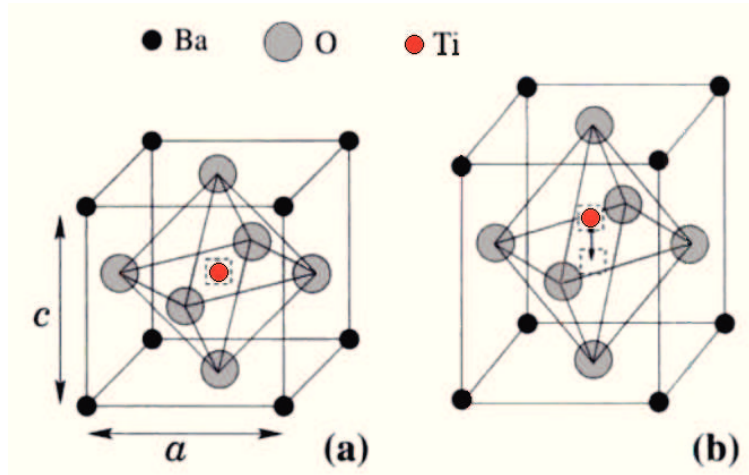


FIGURE 1.5 – La figure (a) représente la structure de $BaTiO_3$ à $T \geq T_c$, alors que la figure (b) la représente en dessous de T_c . Le carré, au centre de la maille, indique les positions accessibles pour l'ion Ti^{4+} . Dans la phase paraélectrique (a), il n'existe qu'une position d'équilibre située dans le plan médian de la maille. Dans la phase ferroélectrique (b), il existe deux positions, de part et d'autre du plan médian. La distorsion de la phase quadratique par rapport à la phase cubique a été exagérée par rapport à la réalité, pour la lisibilité de la figure.

b) Propriétés

$BaTiO_3$ possède une forte constante diélectrique (jusqu'à 7 700 à 1 kHz et $T_c = 135$ °C), et de faibles pertes diélectriques (0,004 à 1 kHz et $T_c = 135$ °C). Mais ce composé possède également une très grande dépendance en température et en tension qui peut atteindre 100 %. Cette dépendance en température est directement liée au changement de phase cristalline, en effet chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu à un maximum local dans l'évolution de la permittivité (figure 1.6) [29, 30].

Bien que le titanate de baryum possède une bonne permittivité et une faible $\tan \delta$, sa forte dépendance en température limite son application. Il a donc été envisagé de rechercher de nouveaux matériaux possédant des permittivités relatives plus élevées que $BaTiO_3$, et si possible avec moins de dépendance en température. Dans cette optique, les travaux de recherche menés par la communauté scientifique, ont permis, ces dernières années, l'émergence d'un nouveau matériau possédant des valeurs colossales de permittivité relative stable en température et en fréquence. Ce qui fait de ce matériau, un candidat potentiel, pour devenir le matériau de base des condensateurs céramiques. Il s'agit du titanate de calcium et de cuivre $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

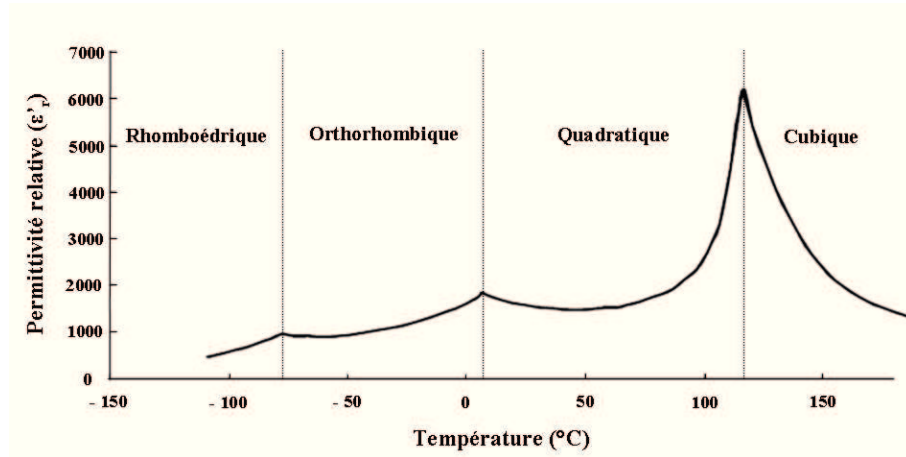


FIGURE 1.6 – Variation de la permittivité relative de $BaTiO_3$ en fonction de la température.

1.2.3 $CaCu_3Ti_4O_{12}$

a) Structure

La structure cristalline de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ a été déterminée pour la première fois en 1979 par Bochu *et al.* [31]. Elle a été confirmée en 2000 par Subramanian *et al.* qui ont effectué des mesures de diffraction de neutron sur poudre [14]. L'étude de Bochu *et al.*, effectuée sur une série de pérovskites déformées contenant du titane, de formule générale $ACu_3B_4O_{12}$ (avec B = Mn, Ge, Ti etc) a montré, que tous les composés synthétisés possèdent une structure dérivée de la maille pérovskite.

Le composé $CaCu_3Ti_4O_{12}$ possède une structure de type $A'A''_3B_4O_{12}$ [31]. Le site A est scindé en deux sites cristallographiques distincts, dans lesquels les ions occupent à un quart le site A' et à trois quart le site A''. La maille peut donc être décrite par une superstructure cubique face centrée $2 \times 2 \times 2$ d'une structure pérovskite simple ABO_3 . Les mesures de diffraction de neutrons et de rayons X sur CCTO révèlent une structure cristalline centrosymétrique de groupe d'espace $Im\bar{3}$ entre 35 et 1273 K, avec un paramètre de maille égale à 7,39 Å [14, 32, 33, 34].

Ce composé peut être décrit comme quatre mailles pérovskites ($Ca_{1/4}Cu_{3/4}TiO_3$) dans lesquelles les octaèdres sont désorientés les uns par rapport aux autres. La position de l'oxygène contrôle l'inclinaison des octaèdres de TiO_6 (ce qui engendre une réduction de l'angle Ti - O - Ti, le ramenant à 141° [35]) provoquant leur rotation autour de l'axe [1 1 1]. Cette inclinaison forme une coordination plan carré des ions Cu^{2+} , créant une structure rigide fixant alors la distance A - O à 2,6 Å. Par conséquent, le dopage de ACTO sur le site A est limité. Les seuls atomes pouvant occuper le centre de l'octaèdre sont : Ti, Ta, Mn et Ru [35]. De plus la distorsion Jahn-Teller, pour adopter la géométrie de plan carré des ions cuivres, pourrait être un facteur significatif dans la stabilisation de la structure [33]. Des mesures effectuées par Cohen *et al.* montrent que CCTO possède un gap de 1,5 eV et que la faible bande de valence est due à un couplage faible des orbitales *d* du cuivre avec les orbitales *p* de l'oxygène [36].

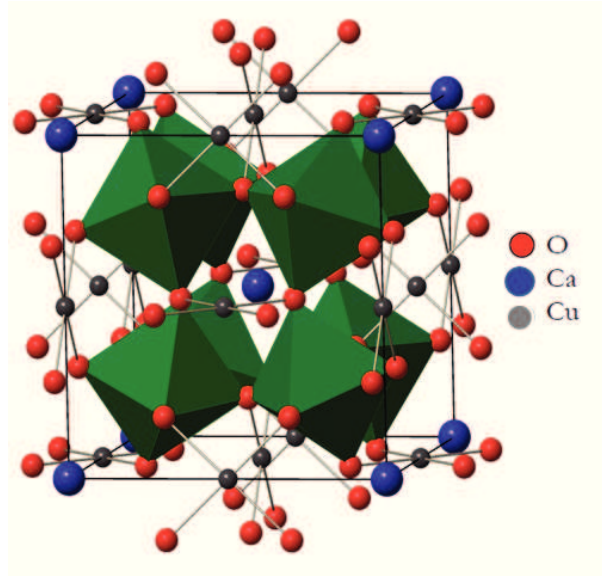


FIGURE 1.7 – *Structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.*

Différentes mesures magnétiques ont été réalisées sur CCTO. Collomb *et al.* ont été les premiers, en 1977, à mettre en évidence, grâce à la diffraction neutronique, le caractère antiferromagnétique de cette céramique en dessous de 27 K [37]. Koitzsch *et al.* confirment en 2002 ce résultat avec des mesures de spectroscopie Raman [38] alors que Mozzati *et al.*, obtiennent en 2003, avec des mesures de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) une valeur de transition paramagnétique-antiferromagnétique de 25 K [39]. Kim *et al.* précisent ensuite le paramètre d'ordre antiferromagnétique, égal à 24,1 K, par diffusion élastique et inélastique des neutrons [40].

b) Propriétés

Le titanate de calcium et de cuivre : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est un bon candidat, malgré des tangentes de perte élevées, pour remplacer l'actuel BaTiO_3 du fait de sa constante diélectrique élevée atteignant 10^5 [13], constante sur une large gamme de température (de 100 à 600 K) et de fréquence allant de 10^2 à 10^6 Hz [32, 35] (figure 1.8). Cependant des calculs théoriques (DFT) montrent que normalement CCTO devrait avoir une constante diélectrique comprise entre 40 et 50,7 [15] (calculs effectués en supposant une stoechiométrie parfaite). Expérimentalement, il a été montré que CCTO possédait une permittivité intrinsèque de 130 [41].

Cette permittivité colossale a été observée dans des échantillons polycristallins ($\epsilon_r \approx 600\,000$), dans des monocristaux ($\epsilon_r \approx 350\,000$) et dans des films minces épitaxiés ($\epsilon_r \approx 10\,000$). Grâce à cette stabilité en fréquence et en température CCTO, apparaît comme un matériau très prometteur pour des applications en microélectronique, pour l'automobile et l'aviation mais aussi pour des dispositifs de mémoire DRAM (Dynamic Random Access Memory) [42, 43, 44, 45, 46, 47]. Cependant cette constante diélectrique chute brutalement pour une valeur égale à ≈ 100 lorsque la température chute à ≈ 100 K [14, 34]. On peut

1.2. LES MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES DES CONDENSATEURS

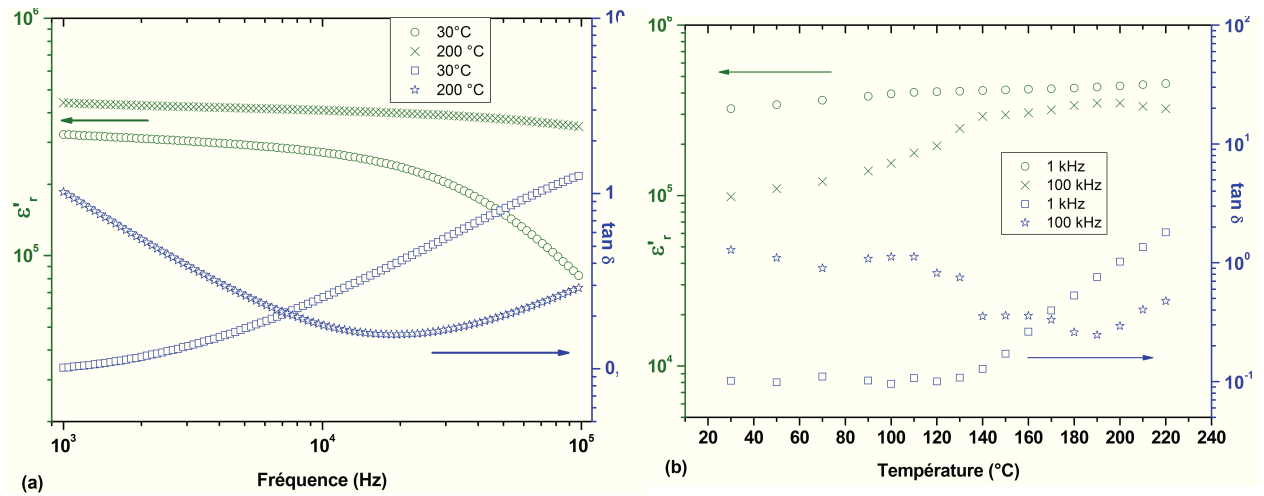


FIGURE 1.8 – Évolution de la permittivité et de la tangente δ du composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ massif, en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante et à 200 °C (a); et en fonction de la température (b), effectuées à 1 kHz et à 100 kHz.

noter que cette relaxation est toujours accompagnée par un pic de perte. Cette chute brutale, déjà observée dans les cuprates et les nikelates, a été attribuée à un phénomène « d'état vitreux électronique » [48]. Le deuxième facteur limitant l'emploi de CCTO dans l'industrie est la tangente de perte qui est actuellement largement supérieure à celle de BaTiO_3 . C'est pourquoi, la communauté scientifique, en plus de chercher à optimiser ce facteur limitant, se tourne vers de nouveaux matériaux et notamment les pérovskites hexagonales.

1.2.4 Nouveaux matériaux à forte permittivité : les pérovskites hexagonales

a) Structure

D'autres composés, ayant également pour formule générale ABO_3 , cristallisent dans des structures dérivées appelées « pérovskites hexagonales », résultant d'un glissement des couches $[\text{AO}_3]$. Ce type de phases apparaît lorsque le facteur de tolérance de Goldschmidt devient nettement supérieur à 1 (soit parce que le rayon ionique de A augmente, soit parce que le rayon ionique de B diminue). L'empilement de ces couches selon [111], devient alors AB. Et l'empilement des couches $[\text{AO}_3]$ selon une séquence (AB) forme un réseau d'octaèdres reliés par les faces. Dans cette séquence d'empilement, chaque couche est entourée de deux couches identiques notées h (comme hexagonal). Aussi, la présence d'une couche h dans un empilement de couches $[\text{AO}_3]$ implique l'existence d'un motif où deux octaèdres sont reliés par une face. Le premier terme de cette famille, noté 2H ou hh , est représenté figure 1.9, il a pour paramètre de maille $a_H = b_H \approx a_p \sqrt{2} \approx 5,4 \text{ \AA}$ et $c \approx \frac{2}{\sqrt{3}} a_p \approx 4,4 \text{ \AA}$.

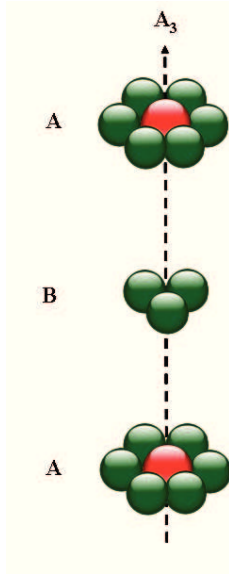
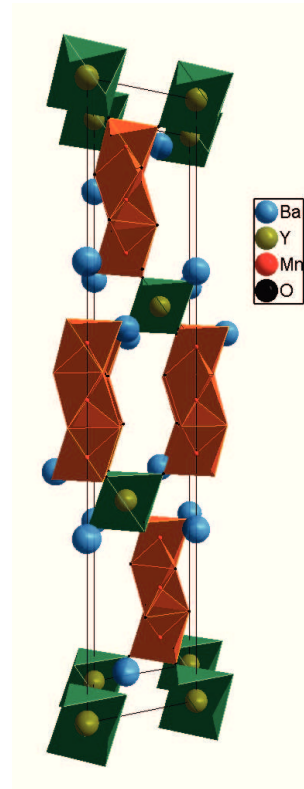


FIGURE 1.9 – Empilement des couches AO_3 suivant une succession AB

b) Cas de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$

Cette pérovskite hexagonale, polytype composé de 12 niveaux d'empilements (12R), cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les différents affinements structuraux ont été réalisés dans une maille rhomboédrique, avec comme paramètre de maille $a \approx 5,78 \text{ \AA}$ et $c \approx 28,65 \text{ \AA}$. Cette structure (la figure de droite est une projection de la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ selon [1-20]) peut être décrite comme un empilement le long de l'axe c , de couches $[BaO]$ formant des groupements trimères Mn_3O_{12} (3 octaèdres MnO_6 reliés par les faces : hh) connectés aux sommets par des octaèdres isolés YO_6 (cc). Il est donc possible de décrire la séquence d'empilement de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ comme : $(hhcc)_3$.



L'équipe de Kuang *et al.* a été la première à mettre en évidence, en 2006, la permittivité colossale de ce composé [18]. $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ possède une permittivité de $\approx 10^4$, stable

en fréquence de 10^2 à 10^5 Hz et en température (jusqu'à 120°C). Et bien que les origines exactes de cette forte constante diélectrique ne soient pas encore bien connues, les auteurs attribuent cette réponse exceptionnelle à un mécanisme identique à celui de CCTO, à savoir le mécanisme IBLC (qui sera détaillé dans la suite de ce chapitre).

Nous avons choisi de travailler sur cette pérovskite hexagonale, qui possède des propriétés similaires à CCTO, afin de vérifier si les différents mécanismes associés à cette forte permittivité, proposés pour CCTO s'appliquent à ce composé. Ce qui pourrait en partie lever le voile sur les zones encore obscures des origines de ces fortes permittivités. Mais également, de comparer les « performances » de $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$ à celle de CCTO, afin de potentiellement trouver un nouveau matériau pour réaliser les futurs condensateurs.

1.3 Les mécanismes liés aux fortes réponses diélectriques

Le titanate de calcium et de cuivre, CCTO, a été le premier matériau high-k ($\epsilon_r > 10^5$) découvert par Subramanian *et al.* en 2000 [14], mais l'origine exacte de sa permittivité exceptionnelle (tout comme celle d'autres composés comme par exemple $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$) a donné matière à controverse. En effet, bien qu'à l'heure actuelle, la majorité des chercheurs ait adopté le modèle IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance), il reste encore de nombreuses zones d'ombres qui peuvent être expliquées par divers mécanismes [49]. Nous discuterons les origines intrinsèques et extrinsèques de ces mécanismes. Comme la majorité d'entre eux ont été avancées pour CCTO, nous nous focaliserons sur ce composé dans toute la suite de ce chapitre.

1.3.1 Les mécanismes intrinsèques

a) Ferroélectrique et relaxeur

La première hypothèse qui a été faite pour expliquer cette forte permittivité est associée aux propriétés ferroélectriques [50] (BaTiO_3) ou relaxeur [51] ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$). Dans les deux cas, la permittivité montre un pic en fonction de la température accompagnant une transition de phase structurale (figure 1.6). Aucune propriété ferroélectrique ou relaxeur, et aucune transition de phase structurale pour CCTO n'a été découverte, sur un intervalle de température de 35 à 1273 K, malgré les différents moyens mis en œuvre : diffraction des rayons X et des neutrons, mesures optiques [32, 33, 52, 53, 54]. De plus les calculs théoriques par DFT (Density Functional Theory) appuient les mesures expérimentales et prédisent une structure centrosymétrique stable excluant une transition de phase cristallographique [55]. Un autre élément permettant de réfuter cette hypothèse repose sur le fait que le comportement diélectrique de CCTO en fonction de la température est également très différent des composés ferroélectriques.

La permittivité dépend peu de la température sur un intervalle de 100 à 600 K, mais elle dépend de la fréquence, notamment après 10 MHz [32]. Il a alors été envisagé que l'origine de cette forte permittivité soit associée à un comportement de type relaxeur-frustré [56]. En effet CCTO présente quelques similitudes à ce type de comportement. Comme par exemple le décentrement des ions titanes dans les octaèdres de TiO_6 ou les fluctuations

1.3. LES MÉCANISMES LIÉS AUX FORTES RÉPONSES DIÉLECTRIQUES

de dipôles dans des domaines nanométriques, ces deux exemples induisent des temps de relaxation, qui pourraient alors expliquer la forte permittivité associée à CCTO.

Les différentes hypothèses avancées, concernant d'éventuelles mécanismes liés à la ferroélectricité ou à un relaxeur frustré, ne paraissent pas suffisantes pour expliquer la forte permittivité de CCTO, il a donc été suggéré qu'elle soit associée à d'autres mécanismes, notamment extrinsèques.

b) Inhomogénéité cationique

L'équipe de Zhu *et al.* attribue la forte permittivité de CCTO au désordre local des sites de Ca et de Cu, car une petite quantité des cations du cuivre occupe les sites du calcium [57]. Donc contrairement aux ions Cu qui occupent leurs sites habituels, ceux présents dans les sites du calcium, vont diviser la dégénérescence et aboutir à un comportement métallique. Ce qui, selon eux, permet significativement d'augmenter la réponse diélectrique de CCTO [57, 58]. A l'heure actuelle aucune évidence expérimentale n'a permis de corroborer cette hypothèse.

1.3.2 Les mécanismes extrinsèques

De nombreux mécanismes extrinsèques ont été avancés pour expliquer l'origine de cette forte permittivité. Parmi les mécanismes proposés, trois semblent prépondérants, il s'agit des mécanismes IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance), DBLC (Double Barrier Layer Capacitance) et SBLC (Surface Barrier Layer Capacitance). Certains auteurs pensent même, que les trois mécanismes pourraient contribuer à la forte permittivité de ces matériaux.

a) Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC)

Mauczok *et al.* ont été les premiers en 1984 à proposer trois modèles distincts de couches barrières pour les condensateurs céramiques contenant $BaTiO_3$ [59]. Dans le premier, les couches isolantes, minces, sont présentes seulement à la surface des céramiques, entre le matériau et les électrodes. Le deuxième modèle consiste en un matériau polycristallin monophasé, avec des barrières internes qui sont formées par diffusion de lacunes des cations. Cette diffusion conduit à la formation d'une seconde couche mince isolante entre les grains semi-conducteurs quand l'échantillon subit une trempe ou pendant un traitement de recuit particulier. Enfin le troisième modèle consiste en la présence d'une couche isolante formée par une seconde phase de composition différente des grains semi-conducteurs [59].

Sinclair *et al.* ont montré par la suite (2002), grâce à la spectroscopie d'impédance que la forte permittivité de CCTO pourrait provenir d'un enchaînement de grains semi-conducteurs ou de joints de grains isolants. Ces joints de grains pourraient être formés par une ré-oxydation limitée de certains cations constituant CCTO, durant l'étape de refroidissement [60].

Suite à ces travaux, l'équipe de Cohen *et al.* a proposé en 2003, six modèles différents basés sur des régions semi-conductrices (grains ou joints de grains) et d'autres isolantes

1.3. LES MÉCANISMES LIÉS AUX FORTES RÉPONSES DIÉLECTRIQUES

(grains ou joints de grains) [61, 62, 36]. Ces différents modèles se divisent en deux groupes principaux :

- ⇒ La percolation
 - Avec Grains semi-conducteurs / Surfaces barrières
 - Avec Interfaces conductrices / Surfaces barrières
- ⇒ La non percolation
 - Grains conducteurs
 - Non bloqués
 - Surfaces barrières
 - Interfaces Conductrices
 - Non bloquées
 - Surfaces barrières

Par ailleurs, des recherches complémentaires menées par Fang *et al.* en 2004, sur les barrières isolantes de CCTO, ont montré que les grains et les couches limites de domaines sont toutes deux responsables de la forte réponse diélectrique de CCTO [63].

Ce modèle basé sur une matrice de grains semi-conducteurs séparés par des joints de grains isolants est actuellement largement accepté et est appelé : Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC) [60]. Ce modèle peut être modélisé par un mur de briques (hypothétiquement cubique et de dimension uniforme), où les briques représentent les grains semiconducteurs alors que « l'enduit » entre les grains représente les joints de grains isolants (figure 1.10).

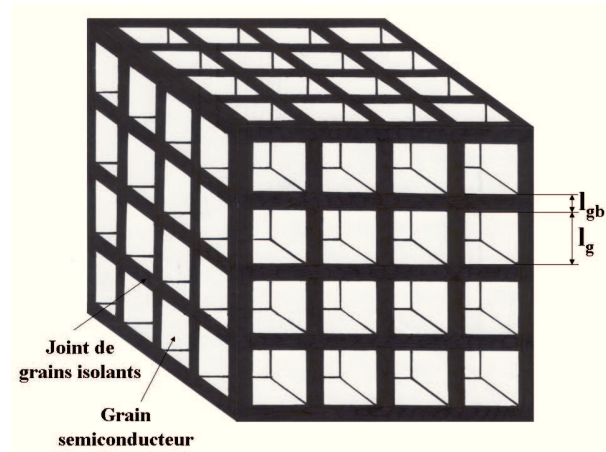


FIGURE 1.10 – Représentation schématique 3D d'une céramique dans le modèle IBLC.

Ce modèle définit alors la permittivité relative totale du matériau considéré (ϵ_r), comme étant proportionnelle à la permittivité des joints de grains isolants (ϵ_{jg}) et à l'épaisseur moyenne des grains (l_g), et inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne des joints de grains (l_{jg}) selon la relation suivante :

$$\epsilon_r = \epsilon_{jg} \cdot \frac{l_g}{l_{jg}} \quad (1.11)$$

1.3. LES MÉCANISMES LIÉS AUX FORTES RÉPONSES DIÉLECTRIQUES

Cette relation montre que la permittivité relative de la céramique polycristalline peut alors être optimisée en augmentant la taille des grains et en diminuant l'épaisseur des joints de grains. Différents résultats ont permis à la communauté scientifique de privilégier ce modèle :

1. La taille des grains de CCTO augmente avec la température de frittage et les permittivités relatives mesurées pour des céramiques à gros grains sont largement supérieures aux permittivités des céramiques à grains plus fins. Ce phénomène mis en évidence par Adams *et al.* [64] a été largement confirmé, en faisant varier par exemple, le temps et la température de frittage, validant ainsi le modèle IBLC [65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72].
2. La spectroscopie d'impédance, technique très utilisée pour les matériaux à forte permittivité, permet de séparer la contribution des grains et des joints de grains notamment grâce à la représentation de Nyquist. Ainsi, les résistivités des grains et des joints de grains ont pu être déterminées, mettant en évidence le caractère semi-conducteur des grains et le caractère isolant des joints de grains. La spectroscopie d'impédance a donc joué un rôle prépondérant dans la reconnaissance du modèle IBLC par la plupart des chercheurs.

Les différents résultats d'impédance sont très fidèlement modélisés par un système hétérogène (supposé être le grain et le joint de grains). Mais actuellement, l'origine exacte de la semiconductivité des grains ainsi que le caractère isolant des joints de grains n'est pas encore établie, cependant deux modèles ont été proposés par Adams *et al.* pour tenter d'expliquer la semi-conductivité des grains : les lacunes en oxygène et la stoechiométrie des cations [64].

i) Origine de la semi-conductivité des grains

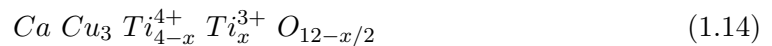
Perte d'oxygène : Les lacunes en oxygène de la structure peuvent provoquer la génération d'électrons selon l'équilibre suivant :



Ce qui va engendrer une nouvelle configuration en bande de conduction $3d$, formée par les atomes de titanes :



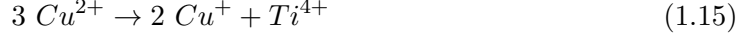
Ceci conduit alors à la formule générale suivante :



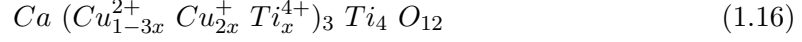
Stoechiométrie des cations : Ce modèle est basé sur la non stoechiométrie des cations constituant la structure, opposée à la non stoechiométrie des anions [73]. Lors du cycle thermique, et notamment à haute température, le Cu^{2+} se réduit en Cu^+ et la

1.3. LES MÉCANISMES LIÉS AUX FORTES RÉPONSES DIÉLECTRIQUES

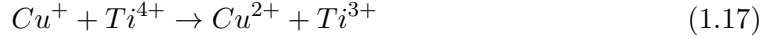
compensation de charge s'effectue par une occupation partielle des Ti^{4+} en excès sur les sites du cuivre, selon la réaction suivante :



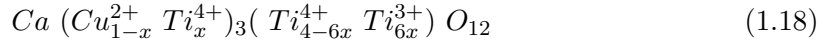
Ce qui donne lieu à la formule générale :



Durant l'étape de refroidissement, le cuivre monovalent est oxydé en Cu^{2+} et la compensation de charge est maintenue par processus d'oxydoréduction interne dans lequel les électrons du titane passent en configuration électronique $3d$, ce qui provoque une réduction partielle des sites $B : Ti^{4+}$ en Ti^{3+} en accord avec la relation suivante :



La formule générale décrit par Li *et al.* sera donc du type [73] :



Semi-conductivité intrinsèque : Une autre hypothèse a été proposée pour expliquer la semi-conductivité des grains, il s'agit d'une semi-conductivité intrinsèque. Weht *et al.* considèrent en effet que les grains peuvent être stœchiométriques en O_2 et présenter une semi-conductivité intrinsèque [74]. Il a été montré, par le calcul théorique (DFT), que $CaCu_3Mn_4O_{12}$ possède un caractère semi-conducteur intrinsèque. Mais Calvert *et al.* ont montré par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) que la région proche des joints de grains de CCTO présentait une faible variation des degrés d'oxydation des cations [75]. Ils indiquent que la permittivité de CCTO est susceptible d'être attribuée aux joints de grains plus qu'à la propriété intrinsèque du CCTO.

ii) Origine du caractère isolant des joints de grains

L'origine du caractère isolant des joints de grains suscite la curiosité de nombreux chercheurs, et plusieurs hypothèses ont été faites afin d'expliquer leurs rôles primordiaux. En 2004 l'équipe de Chung *et al.*, a mis en évidence, grâce à des micro-contacts entre plusieurs grains (mesures I-V) le fait que les joints de grains de CCTO, représentent de véritables barrières électrostatiques [76]. L'équipe de Capsoni *et al.* a montré qu'en plus des joints de grains, il y avait une accumulation de CuO à la périphérie des grains, et que ce phénomène pourrait alors amplifier le rôle de barrières électrostatiques des joints de grains [77]. De plus Marchin *et al.* atteignent une valeur de permittivité de 539 000 à température ambiante et à 1 kHz (échantillon massif de CCTO) par ajustement de la quantité de phase additionnelle CuO dans la poudre d'oxyde initiale (avant frittage) [78].

b) Double Barrier Layer Capacitance (DBLC)

Cette hypothèse, soutenue par de nombreuses équipes, met en jeu l'existence de domaines intragranulaires, de résistivités différentes [62, 76, 79, 80]. Ils ont démontré l'existence, au sein d'un grain, de nombreux domaines de taille sub-micronique. Ces domaines

1.4. CONCLUSION

intragranulaires semi-conducteurs sont séparés par des frontières de domaines isolantes. Ce mécanisme revient en fait à un mécanisme IBLC tel qu'il a été défini plutôt, à la différence que tout se passe dans le grain. Cette hypothèse superpose donc un premier mécanisme IBLC « intragranulaire » et un deuxième « extragranulaire », conduisant à un modèle globale : DBLC (Double Barrier Layer Capacitance) [81].

i) Macles, dislocations, intercroissances

Les domaines « intragranulaires » cités plus haut peuvent être dus à plusieurs phénomènes. Subramanian *et al.* ont observé dans des monocristaux et dans des échantillons polycristallins de CCTO, des frontières de domaines (mâcles) [35]. Ces frontières séparent deux domaines possédant des orientations des octaèdres de TiO_6 différents [35]. L'équipe de Wu *et al.* ainsi que l'équipe de Fang *et al.* ont également montré la présence de nombreuses dislocations au sein d'un grain de CCTO, qui pourraient être un facteur amplifiant le mécanisme IBLC, et qui conforterait le modèle DBLC [62, 82].

c) Surface Barrier Layer Capacitance (SBLC)

Prakash *et al.* proposent un autre modèle, basé sur une distribution en oxygène différente à la surface et dans le volume, entraînant alors la superposition de l'effet IBLC et d'un effet dit : SBLC (Surface Barrier Layer Capacitance) [83]. Mais ces différentes distributions en oxygène sont toutefois difficiles à mettre en évidence : Adams *et al.* ont étudié les réponses diélectriques d'échantillons soumis à des recuits sous N_2 et sous O_2 [84]. Suite à quoi ils ont montré qu'il n'y avait pas de variation significative de la résistivité des grains suggérant ainsi qu'il est peu probable que l'origine de la semi-conductivité de CCTO soit associée à une perte d'oxygène.

i) Couche barrière aux interfaces

La formation d'une fine couche barrière isolante de type Schottky à l'interface matériau - électrodes a été évoquée par quelques auteurs pour expliquer la forte permittivité de CCTO monocristallin et polycristallin [85, 86, 69]. Cependant Zhang *et al.* écartent cette hypothèse pour les échantillons polycristallins après avoir mesurées des permittivités équivalentes sur des échantillons polis et non polis [87]. Ils ajoutent que ce phénomène pourrait contribuer partiellement à la réponse diélectrique du CCTO, mais ne semble toutefois pas être le mécanisme prépondérant dans des échantillons massifs. Cependant Bodeux *et al.* ont montré récemment, que dans le cas de couches minces, où un unique grain colonnaire peut représenter l'épaisseur de la couche, la présence de cette couche barrière isolante de type Schottky, peut expliquer la forte permittivité [88].

1.4 Conclusion

Les condensateurs céramiques, très utilisés en micro-électronique, participent comme les autres composants à la course à la miniaturisation. Ces condensateurs sont principalement caractérisés par leurs capacités, leurs tenues en température et en tension. Les maté-

1.4. CONCLUSION

riaux ferroélectriques, utilisés comme diélectriques dans ces condensateurs, ne permettent plus aujourd’hui de suivre la demande des industriels. Ceci a encouragé la communauté scientifique à trouver des nouveaux matériaux, possédant des permittivités beaucoup plus élevées. C’est donc dans ce contexte qu’a été découvert les matériaux a comme CCTO ou $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Cependant l’origine des fortes réponses diélectriques de ces matériaux, n’est actuellement pas totalement comprise et de multiples modèles ont été proposés pour tenter de les expliquer.

Chapitre 2

Techniques de caractérisations et voies de synthèses

L'équipe de Kuang *et al.* attribue les propriétés diélectriques de $Ba_4YMn_3O_{11,5}$ à une succession de grains semi-conducteurs séparés par des joints de grains isolants, mécanisme appelé : Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC) [18]. Bien qu'à l'heure actuelle, l'origine exacte de la semi-conductivité des grains ainsi que le caractère isolant des joints de grains ne soit pas encore correctement établi, de nombreux auteurs ont montré que ces propriétés dépendaient énormément de la morphologie de l'échantillon [89, 90]. Ils ont également mis en évidence une relation forte entre la morphologie de l'échantillon et les conditions de synthèses (nature de la synthèse, cycle thermique, atmosphère de recuit...).

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail, ainsi que les différentes étapes menant au produit final, que sont les céramiques denses. Nous aborderons donc, dans une première partie les diverses techniques d'analyses utilisées pour caractériser les structures et les propriétés de tous les échantillons évoqués dans ce manuscrit. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux voies de synthèses ainsi qu'à la préparation des échantillons. Les différentes structures, microstructures ainsi que les propriétés diélectriques de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ synthétisés par différentes méthodes seront tout d'abord comparées puis discutées. Les diverses étapes indispensables à l'obtention d'échantillons analysables seront ensuite évoquées.

2.1 Les techniques de caractérisations

2.1.1 Les techniques d'analyses sur poudre

a) La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de base pour toute étude cristallographique et structurale. Les différentes poudres et pastilles étudiées ont été analysées de façon systématique par diffraction des rayons X, afin d'identifier les phases cristallisées en présence et de déterminer les divers paramètres structuraux. Tous les diagrammes de rayons X ont été réalisés au GREMAN (Groupe de recherche en matériaux, microélectronique,

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

acoustique et nanotechnologie) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 en configuration $\theta - \theta$. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition fixé à 2 secondes.

i) Positions des raies de diffraction

Cette technique s'est développée grâce à Mr William Henry et William Lawrence Bragg, qui ont été les premiers à comprendre que les cristaux réfléchissent les faisceaux X incidents dans un nombre discret de directions privilégiées. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg suivante :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2.1)$$

θ représente l'angle entre le faisceau incident, de longueur d'onde λ , et le faisceau diffracté par les plans cristallographiques (hkl) équidistants de d_{hkl} (distance inter-réticulaire).

ii) Intensités intégrées des raies de diffraction

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur les arrangements structuraux, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille, mais également sur les facteurs de déplacements atomiques, qu'ils soient isotropes ou anisotropes. En effet, l'intensité intégrée $I_{\vec{h}}$ d'une raie de diffraction \vec{h} est proportionnelle au carré du module du facteur de structure $F_{\vec{h}}$. Le facteur de structure représente la transformée de Fourier de la répartition électronique d'une maille, il est défini de la façon suivante :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{Maille} f_j N_j \exp(2i\pi\vec{h}\vec{x}_j) \exp(-B_j \frac{\sin^2\theta_{\vec{h}}}{\lambda^2}) \quad (2.2)$$

Avec :

- \vec{x}_j de coordonnées x_j, y_j, z_j : la position de l'atome j dans la maille.
- \vec{h} est un vecteur du réseau réciproque tel que $\vec{h} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$.
- N_j est le taux d'occupation de l'atome j sur le site considéré.
- f_j est le facteur de diffusion atomique.
- $\exp(-B_j \frac{\sin^2\theta_{\vec{h}}}{\lambda^2})$, ce terme correctif est le facteur de déplacement ou facteur de température. Il rend compte du fait que la diffusion par un atome est affectée d'une vibration d'origine thermique de cet atome dans le cristal. Concrètement, il traduit le fait que les atomes n'occupent pas dans un cristal des positions figées mais qu'ils vibrent autour de cette position, en générale de manière isotrope. Et B_j est le paramètre de déplacement atomique de l'atome j , et s'exprime en fonction du déplacement quadratique moyen U_j^2 de l'atome tel que $B_j = 8\pi^2 \overline{U_j^2}$.

b) La diffraction des neutrons

L'instrument 3T2 du laboratoire Léon Brillouin a été utilisé pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction des neutrons. Ce grand instrument est un diffractomètre

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

haute résolution à deux axes. Le multidétecteur courbe est constitué de 50 détecteurs ^3He espacés de $2,4^\circ$. La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ $20 \times 60 \text{ mm}^2$. Les diagrammes ont été enregistrés de 5 à 122° , avec un pas de $0,05^\circ$. Le faisceau incident a une longueur d'onde de $1,225 \text{ \AA}$, sélectionnée par réflexion sur le plan (335) d'un monochromateur focalisant de germanium [91]. Le diagramme final est obtenu par sommation des enregistrements des 50 détecteurs. La quantité de produit nécessaire est généralement d'une dizaine de gramme.

Dans le cas de la diffraction neutronique, les neutrons vont directement interagir avec les noyaux atomiques, et leurs moments avec ceux des électrons non appariés des couches électroniques externes. Dans ce cas, le facteur de structure nucléaire est donné par la relation suivante :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n b_i \exp(i\varphi) \quad (2.3)$$

La longueur de diffusion cohérente b_i , appelée longueur de Fermi, n'a pas de dépendance en 2θ et pas de relation monotone simple avec le numéro atomique. Les diffractogrammes de neutrons renferment aussi plus d'informations structurales aux grands angles. Cette technique permet de plus facilement identifier certains éléments voisins du tableau périodique, ou encore certains éléments légers comme l'oxygène.

c) L'analyse des données de diffraction

Les diagrammes de poudres enregistrés ont été traités à l'aide du logiciel FULLPROF et son interface WINPLOTR [92]. Ce sont deux logiciels libres, utilisant la méthode Rietveld pour traiter les données de diffraction des rayons X [93].

A partir de la structure cristallographique des phases, ce logiciel simule un diffractogramme pour des paramètres donnés (les paramètres de maille, disposition spatiale des atomes, la forme des raies de diffraction ou bien les orientations préférentielles). Par affinements successifs (méthode des moindres carrés), le programme ajuste les paramètres simulés pour se rapprocher du diffractogramme mesuré (superposition des raies de diffraction expérimentales et calculées). Après un nombre choisi d'itérations (affinements successifs), il devient possible de connaître avec précision les facteurs caractérisant la structure cristalline du composé :

- Le groupe d'espace
- Les paramètres de maille
- La position des atomes
- Les facteurs d'agitations thermiques (B_{iso})

De plus le logiciel permet d'affiner, en plus des paramètres structuraux, le profil des raies, l'orientation préférentielle, la dissymétrie... Le profil des raies peut être décrit par différentes fonctions (Gaussienne, pseudo-Voigt, Pearson-VII...), intégrées dans le logiciel FULLPROF. La fonction pseudo-Voigt ($\text{NPR} = 5$) a été sélectionnée pour modéliser la totalité des phases étudiées. Il est également possible, dans le cas où le composé n'est pas monophasé, de modéliser un diagramme expérimental avec n phases différentes. La méthode développée par R.J. Hill *et al.* permet ensuite, de déterminer directement le pourcentage massique des différentes phases présentes dans le mélange [94].

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

La qualité d'un affinement de type Rietveld peut être évaluée par les facteurs de confiance (ou facteurs de fiabilité), qui permettent de déterminer l'accord entre les mesures expérimentales et calculées. Les quantités les plus employées sont les facteurs de profil, R_p et R_{wp} :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2.4)$$

Pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, le facteur de Bragg, noté « R_{Bragg} » est utilisé. Il est défini de la manière suivante :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k} \quad (2.5)$$

I_k représente l'intensité intégrée « observée » de la $k^{ième}$ réflexion. Le facteur R_{Bragg} constitue globalement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Parmi les autres mesures de la « qualité » d'un affinement, on peut également mentionner le « goodness-of-fit » (g.o.f) : χ^2 .

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.6)$$

Les incertitudes sur les paramètres affinés données par le programme d'affinement Rietveld sont en général sous-évaluées par rapport aux valeurs réelles d'un facteur deux à trois [95]. Un simple calcul prenant en compte les corrélations locales peut fournir une bonne approximation des valeurs d'incertitude. Dans nos résultats, nous avons cependant conservé les incertitudes données par le programme d'affinement par souci de comparaison avec la littérature.

d) Utilisation couplée des rayons X et des neutrons

La résolution des diffractogrammes de poudre, de rayons X, est généralement meilleure que celle des diffractogrammes de neutrons [96]. Les faibles distorsions structurales dans l'échantillon seront donc plus facilement observables par la méthode de diffraction des rayons X. Mais dans ce cas, le facteur de diffusion f_j décroît avec $\sin(\frac{\theta}{\lambda})$ (confère équation 2.2), ce qui provoque une forte décroissance des intensités diffractées aux grands angles et donc une perte d'information structurale. D'autre part, l'augmentation régulière de ce facteur avec le numéro atomique donne un poids plus important aux atomes lourds de la structure. Ainsi, certains éléments légers comme l'oxygène sont très difficilement repérables. Comme la diffraction des neutrons renferme plus d'informations aux grands angles et qu'elle est beaucoup plus sensible aux éléments légers, le couplage des données

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

de diffraction des rayons X avec celles des neutrons, est très intéressant. Ce couplage permet tout d'abord une bonne localisation des atomes d'oxygènes, mais également une meilleure précision dans le cas des déterminations structurales. Le programme FULLPROF, permet également un couplage contrôlé entre les deux types de données. On parle de couplage contrôlé car il est possible d'attribuer un poids à chaque diagramme.

e) La dilatométrie

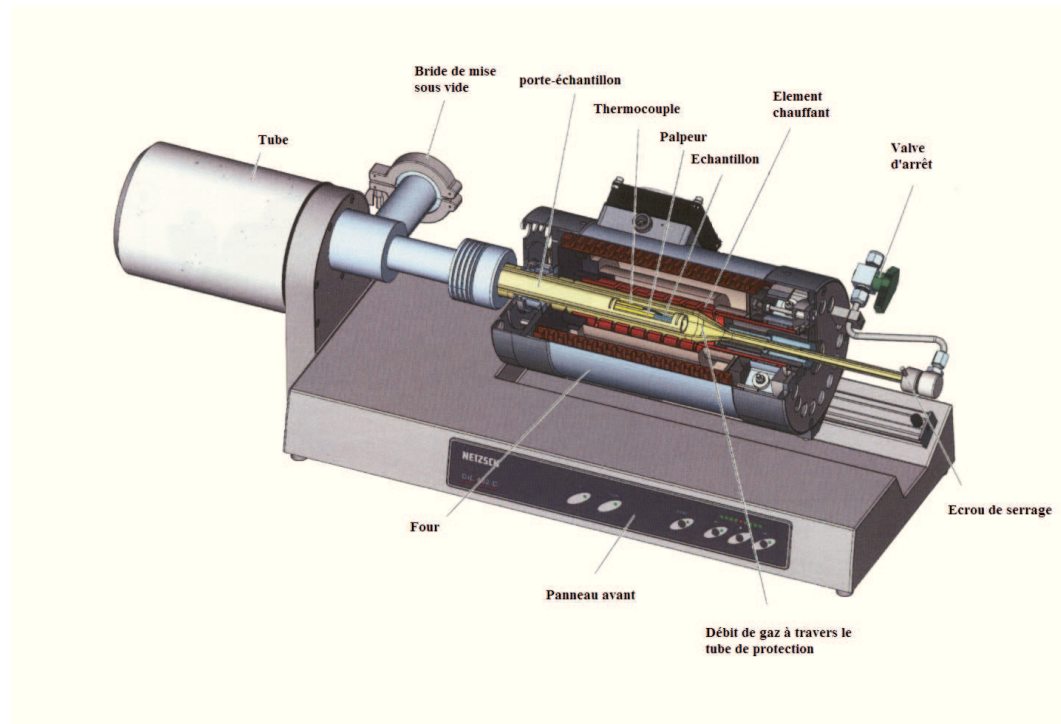


FIGURE 2.1 – Schéma du dilatomètre NETZSCH

Les diverses mesures dilatométriques ont été effectuées au GREMAN, sur un dilatomètre NETZSCH (DIL 402 C). L'utilisation d'un dilatomètre est nécessaire pour collecter de nombreuses informations concernant l'étude préalable au frittage. En effet un échantillon calciné, puis compacté à la presse isostatique, présente un retrait lors du frittage (correspondant au rapprochement des grains et à la diminution des porosités). Le suivi de ce retrait avec la température permet de déterminer avec précision les conditions optimales de frittage (température, durée du palier, rampe de montée et de descente et également l'atmosphère et son débit). Ces données sont utiles afin d'obtenir un frittage optimal du matériau qui peut être vérifié par d'autres techniques, notamment des techniques de microscopie électronique comme le MEB.

Le fonctionnement du dilatomètre est schématisé dans la figure 2.1. L'échantillon, sous forme de poudre ou de pastille est placé dans un tube en alumine et est ensuite inséré entre une butée et un piston. Celui-ci transmet le mouvement de la pastille (expansion et/ou retrait) à un détecteur. Ce dernier est connecté à un ordinateur qui permet de suivre

l'évolution du retrait ($\Delta L / L$) en fonction du temps ou de la température. Les analyses ont été effectuées entre 1000 et 1500 °C sous air, sous oxygène et sous argon.

f) La spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X, ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique qui est basée sur la photoémission. Lorsqu'un solide est irradié par des photons X, les différents atomes le constituant émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Le principe de cette technique, consiste à analyser, en énergie cinétique, les électrons photoémis lors de l'irradiation par un faisceau monochromatique de photons X. L'énergie de liaison E_L caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, est directement accessible par la relation de Einstein, de conservation de l'énergie :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (2.7)$$

Où :

- h est la constante de Planck $\approx 6,6260755 \cdot 10^{-34}$
- ν fréquence de radiation
- E_c énergie cinétique électronique

L'XPS est une méthode non ou très peu destructive, notamment grâce à la très faible profondeur de pénétration des photons X ($3\lambda \sin\theta \approx 5$ nm). Tous les électrons des couches électroniques, de cœur ou de valence, dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peuvent être extraits. Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui permet son identification. Tous les atomes (en dehors l'hydrogène) possédant des niveaux de cœur sont détectables.

Cette technique permet également de remonter aux degrés d'oxydation des éléments en présence, car les positions en énergie d'un même atome mais avec des degrés d'oxydation différents ne sont pas identiques. Il est même possible dans le cas de mélange, de connaître le taux de chaque degré d'oxydation en modélisant ses raies. Afin de les modéliser correctement, il est important de connaître préalablement, les positions, les largeurs à mi-hauteur ainsi que les intensités de chacun des multiplets permettant cette modélisation. Dans ce manuscrit, la modélisation des spectres, à l'aide des données calculées par Gupta et Sen [97, 98], a permis de connaître les divers degrés d'oxydation du manganèse.

Ces différentes mesures ont été effectuées au CRMD, laboratoire du CNRS situé à Orléans, avec l'aide précieuse de Pascal Andreazza . Le spectromètre utilisé est un THERMO VG ESCALAB 250, équipé d'une source de radiation monochromatique (Al : $K_\alpha = 1\,486,6$ eV). Un analyseur d'énergie hémisphérique travaillant entre 10 et 1 200 eV, ainsi qu'une enceinte « multitechniques » ont également été utilisés. Ce spectromètre fonctionne sous ultra vide ($\approx 5 \cdot 10^{-10}$ Torr). Les énergies de liaison de l'appareil ont été calibrées en utilisant la raie du carbone (C 1s), présente à 285,0 eV. Les différents spectres ont été obtenus sans traitement préalable des échantillons. Le logiciel d'acquisition est le même que celui ayant permis les modélisations, il s'agit de THERMO Advantage data system. Il est possible d'utiliser différents modèles pour modéliser les bruits de fond des divers spectres

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

obtenus, le modèle que nous avons utilisé dans toute la suite est celui de Shirley [99].

2.1.2 Propriété électriques et magnétiques

a) La résonance paramagnétique électronique (RPE)

i) Généralités

La RPE est une technique de spectroscopie développée à partir des années 1940 en parallèle de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Cette technique se révèle très sensible aux éléments paramagnétiques, c'est-à-dire aux éléments possédant un ou plusieurs électrons non appariés. Cette technique d'analyse permet d'étudier l'absorption d'une onde électromagnétique par un composé paramagnétique lorsqu'il est placé dans un champ magnétique.

ii) Principe

Le principe de cette technique repose sur l'application d'une fréquence constante ($\approx 9,4$ GHz) et d'un champ magnétique variant de 0 à 7000 Gauss sur un échantillon (pour la bande X). Ce champ permet de lever la dégénérescence des spins électroniques : c'est l'effet Zeeman. Ce qui se traduit par une orientation du spin de l'électron parallèlement à H_0 .

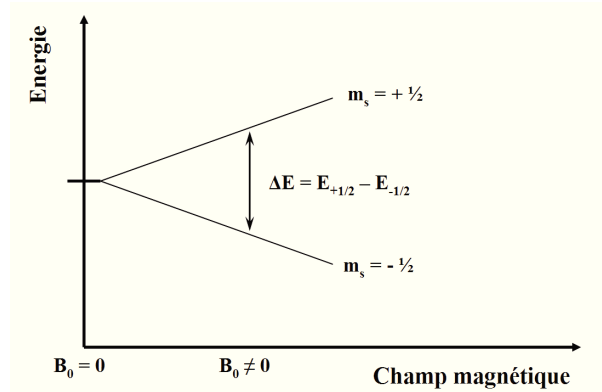


FIGURE 2.2 – Séparation des niveaux d'énergie (pour le cas d'un spin $S = 1/2$) en présence d'un champ magnétique externe.

M_s correspond aux valeurs propres de l'opérateur du spin électronique et est égal à $-1/2$ pour un état antiparallèle et $+1/2$ pour un état parallèle (figure 2.2). Ces deux états détermineront les niveaux d'énergie Zeeman. L'énergie d'interaction est donnée par :

$$E = g\beta H M_s = \pm g\beta H \quad (2.8)$$

Avec β le magnéton de Bohr électronique ($\beta = (e\hbar/2m)$) et g (facteur de Landé) est un facteur sans dimension qui caractérise le signal de résonance des spins d'électrons non

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

appariés. Il dépend uniquement de la structure électronique, du couplage spin-orbite et non des conditions expérimentales. Dans le cas de l'électron libre, g prend la valeur de 2,0023.

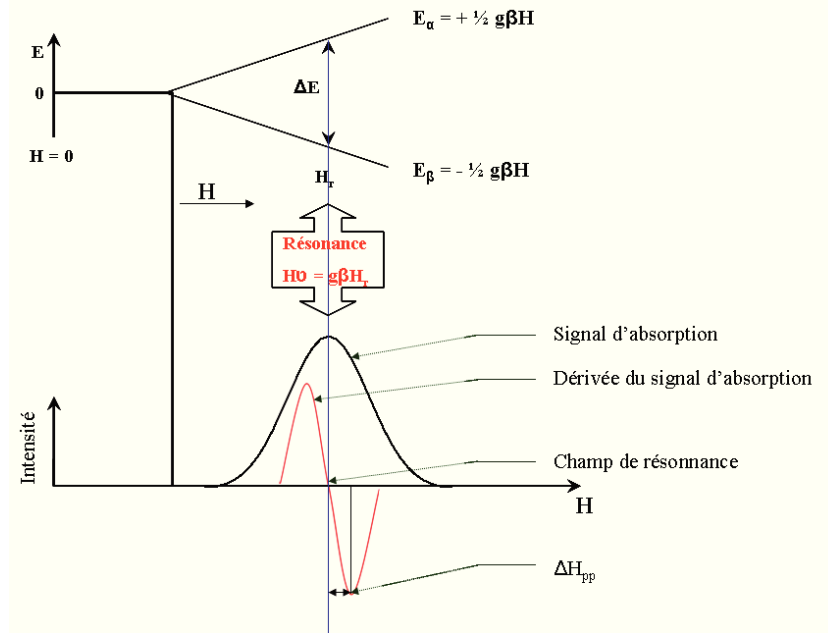


FIGURE 2.3 – Spectre typique d'absorption et la dérivée première de l'absorption obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe.

Comme M_s ne peut prendre que deux valeurs $+1/2$ ou $-1/2$, l'énergie des niveaux de Zeeman correspondra à $\pm 1/2 gH\beta$. L'écart $gH\beta$ entre ces deux niveaux augmente linéairement avec la valeur du champ magnétique H .

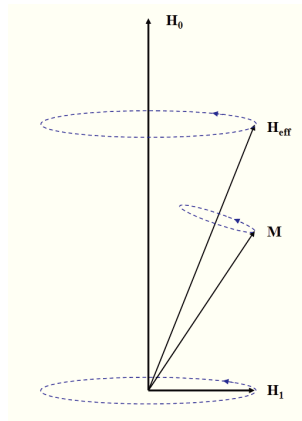


FIGURE 2.4 – Mouvement de précession des spins électroniques.

De plus, le spin est animé d'un mouvement de précession autour de la direction H_0 à

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

une fréquence dite de Larmor $\omega_L = \gamma H$ (figure 2.4). Lorsqu'on applique un faible champ magnétique H_1 perpendiculaire à H_0 et avec une fréquence de rotation voisine de ω_L , le mouvement de l'aimantation sera fortement perturbé. Cette réponse sélective représente le phénomène de résonance. Les transitions permises en RPE sont définies selon les règles de sélection suivantes :

$$\Delta M_s = \pm 1 \quad \text{et} \quad \Delta M_l = 0 \quad (2.9)$$

La transition d'un niveau Zeeman vers un autre peut-être induite par une onde électromagnétique si sa fréquence μ vérifie la condition de résonance :

$$\Delta E = h\mu = g\beta H_r \quad (2.10)$$

Avec H_r le champ de résonance. La RPE permet d'observer l'absorption d'énergie relative à cette transition.

iii) Préparation et mesures expérimentales

Toutes les mesures de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées au GREMAN sur un spectromètre Bruker fonctionnant en bande X soit $\nu \approx 9,4$ GHz. Ce spectromètre est équipé d'un cryostat à flux d'hélium liquide permettant des mesures en température de 4 K à 310 K. Pour obtenir la condition de résonance, la mesure RPE est réalisée à fréquence constante tout en faisant varier le champ magnétique. Généralement, les échantillons sont placés dans des tubes en quartz ultra pur qui ne modifient pas la réponse observée. Grâce à la très grande sensibilité de l'appareil, une faible quantité de produit (quelques milligrammes) est suffisante pour effectuer une mesure.

Le signal possède généralement une composante Lorentzienne (électrons libres). Lorsque le centre paramagnétique interagit avec son environnement la forme de la raie s'élargit pour devenir un mélange gaussien-lorentzien. Le signal RPE est la dérivée du signal d'absorption. Cette technique n'affecte que l'état de spin électronique des éléments paramagnétiques.

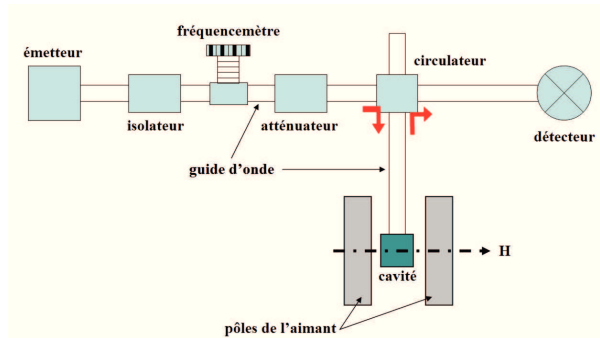


FIGURE 2.5 – Représentation schématique d'un spectromètre RPE.

Les différents paramètres obtenus après l'analyse des spectres RPE (figure 2.6) sont :

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

- Le facteur g_{eff} déterminé à partir du champ de résonance H_r et de la condition de résonance.
- La largeur de raie ΔH_{pp} en Gauss donne des indications sur les interactions et la température de transition magnétique.
- L'amplitude de la résonance A_{pp}
- L'aire sous la courbe, obtenues par la double intégrale normalisée (DIN), peut donner des informations de transition plus visibles dans certains cas.

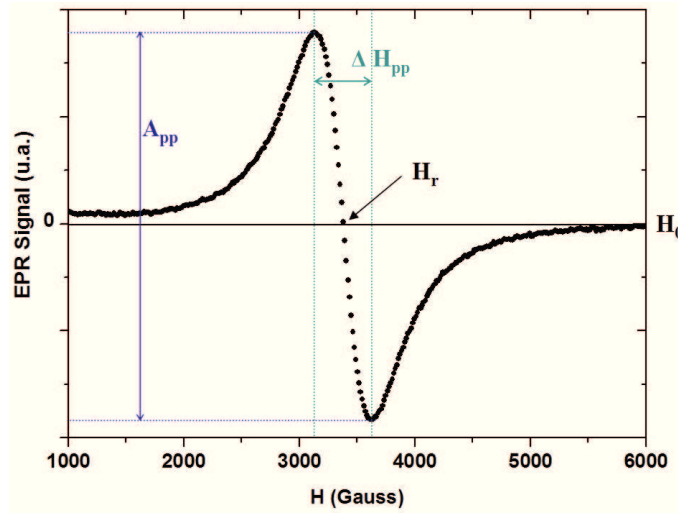


FIGURE 2.6 – Spectre RPE réalisé à température ambiante.

b) Mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation

Les mesures d'aimantation (DC), ont été effectuées au GREMAN, à l'aide d'un PPMS (Physical Properties Measurement System) Modèle 6000 de Quantum Design. Les mesures ont été réalisées entre 5 et 400 K en FC - ZFC (Field Cooling - Zero Field Cooling), sous un champ magnétique pouvant varier de 0 à 9 teslas. Cet appareil peut enregistrer, de façon automatique, l'aimantation DC durant la remontée en température. Pour ce type de mesure il est possible de travailler avec des poudres (≈ 20 mg), enfermées dans une gélule pharmaceutique diamagnétique, ou avec des morceaux de pastilles frittés, soigneusement découpés, pesés et fixés à l'extrémité d'une paille également diamagnétique. Ces échantillons sont ensuite fixés au bout d'une longue tige solidaire d'un moteur qui peut lui imposer un mouvement longitudinal, parallèlement au champ magnétique. L'enceinte contenant l'échantillon est placée sous vide avant la mesure. Le refroidissement s'effectue grâce à l'évaporation de l'hélium liquide, stocké dans un dewar placé autour de l'échantillon, lui même entouré d'une garde contenant de l'azote liquide.

Les mesures d'aimantation DC donnent le moment magnétique M de l'échantillon polycristallin, dans un champ magnétique H , à une température donnée. Cet appareil n'utilise pas la technologie SQUID pour réaliser les mesures d'aimantation DC puisque l'échantillon est translaté par un moteur à travers une bobine de détection en approximativement 0,05

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

seconde. Le PPMS analyse ensuite le flux induit dans l'échantillon sous l'effet du champ afin de déterminer son moment magnétique. Connaissant le champ magnétique appliqué et l'aimantation de l'échantillon en fonction de la température, il est ensuite possible de remonter à la susceptibilité magnétique, grâce à la relation suivante :

$$\chi(emu.Oe^{-1}) = \frac{M(emu)}{H(Oe)} \quad (2.11)$$

2.1.3 La microscopie électronique

a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est une technique qui repose principalement sur l'interaction électrons - matière. Des détecteurs placés à proximité de l'échantillon permettent de connaître la morphologie de surface, comme la taille des grains. Ces appareils ont été développés à partir des années 1940, le principe de fonctionnement est simple et non destructif, seul impératif il faut que l'échantillon soit conducteur.

Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon. Ce faisceau pénètre faiblement dans le matériau. Les électrons vont interagir avec un volume microscopique de l'échantillon appelé poire de diffusion. Ces dimensions varient en fonction de la tension d'accélération des électrons et du numéro atomique moyen du matériau. De ces multiples interactions résultent essentiellement l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétro-diffusés et de rayons X. Des détecteurs appropriés permettent de reconstituer une image topographique ou de composition sur un écran.

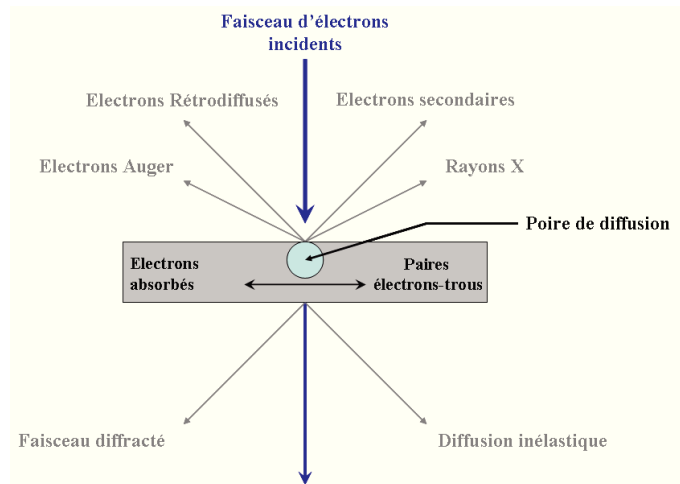


FIGURE 2.7 – Schéma interaction électrons - matière

La détection des électrons secondaires, de faible énergie permet de former une image topographique : le contraste de l'image est donné par le relief de l'échantillon. A partir des électrons rétrodiffusés de plus forte énergie, on obtient une image topographique mais de moins bonne résolution qu'avec les électrons secondaires. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, on peut donc acquérir

une image en composition. Plus le nombre atomique est élevé, plus l'image est brillante. La détection des rayons X fournit des renseignements sur la composition de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon isolant, les charges, c'est-à-dire, les électrons vont s'accumuler à la surface de l'échantillon. La qualité de l'image formée en sera altérée : déplacement de l'image sur l'écran et zébrures résultants de décharges soudaines de surface. Il est donc nécessaire pour ces échantillons isolants de les métalliser avec un matériau conducteur (dans notre cas du titane ≈ 15 nm) par pulvérisation cathodique, afin de pouvoir les observer correctement au microscope.

b) Microscopie électronique en transmission (MET)

L'avantage de la microscopie électronique en transmission sous haute énergie est de pouvoir travailler avec de faibles longueurs d'onde ($\lambda \approx 0,025$ Å) pour un faisceau accéléré sous 200 kV. Cette technique permet donc un accès à la structure des matériaux, en explorant aussi bien l'espace réciproque que l'espace réel. Et contrairement à d'autres techniques, le MET permet d'observer la matière à une échelle locale et de visualiser des phénomènes qui peuvent être masqués par diverses techniques statistiques analysant un volume de matière important. Mais en contrepartie, cette technique de caractérisation nécessite obligatoirement la multiplication des observations afin d'obtenir un résultat représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Toutes les études en microscopie haute résolution ont été effectuées avec le microscope JEOL 2100 F du CERTeM.

i) La diffraction électronique

Lors de l'interaction entre le faisceau incident d'électrons et l'échantillon, il y a diffusion élastique et inélastique. L'électron étant une particule chargée, l'interaction électron - matière est une interaction de type coulombienne entraînant une forte absorption de l'échantillon. Ce dernier doit donc être mince (typiquement de quelques angströms à quelques centaines d'angströms) pour permettre une bonne observation.

Les conditions de diffraction des électrons s'expriment à partir de la construction de la sphère d'Ewald qui possède un très grand rayon dans l'espace réciproque puisque la longueur d'onde des électrons est très faible. Mais la zone de la sphère d'Ewald, concernée par la diffraction est très petite car les facteurs de diffusions atomiques diminuent rapidement en fonction de θ . Ainsi le diagramme de diffraction électronique observé correspond à un plan du réseau réciproque non déformé. L'introduction d'un diaphragme de sélection d'aire sur le microscope permet d'obtenir un cliché de diffraction de l'aire sélectionnée sur l'échantillon. De plus les portes-objets utilisés, ont au moins un mouvement d'inclinaison. Il est alors possible de placer l'échantillon de façon à le faire tourner autour d'un axe particulier et d'obtenir une série de clichés correspondant à différents plans du réseau réciproque. C'est la méthode dite de rotation, elle permet de remonter aux paramètres de maille ainsi qu'aux conditions de réflexions.

ii) L'image haute résolution

La théorie de la formation de l'image au sein d'un microscope électronique en transmission est complexe. De nombreux ouvrages proposent les bases de cette théorie dont

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

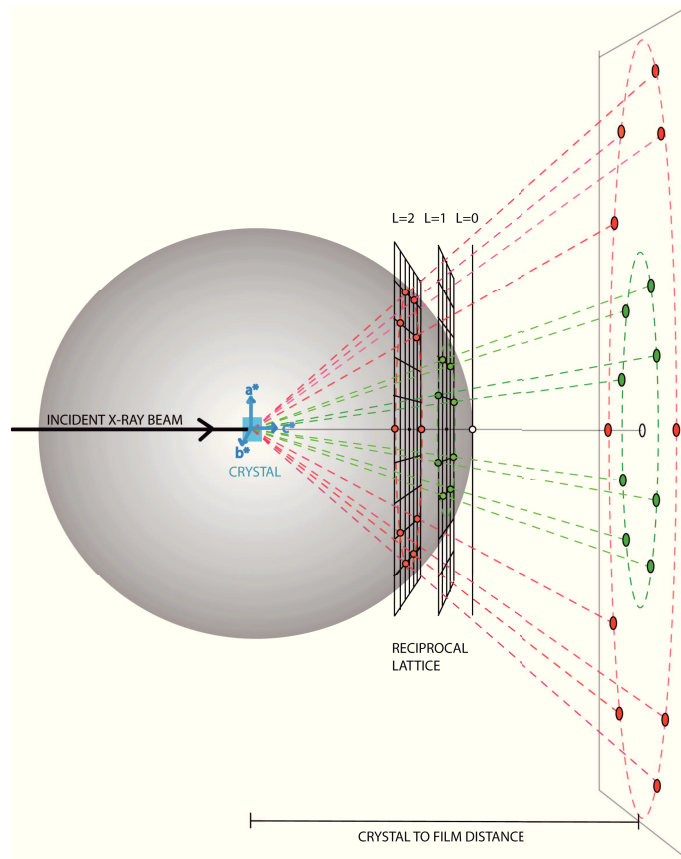


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la sphère d'Ewald, ainsi qu'un exemple de points du réseau réciproque [100].

celui de Shindo *et al.* qui présente une grande quantité de références bibliographiques sur ce sujet [101]. Il s'agit seulement, de présenter ici les principales informations nécessaires pour cette étude.

La diffraction électronique permet d'analyser les périodicités présentes sur l'ensemble de l'aire sélectionnée sur l'échantillon. Si l'on place un diaphragme (dispositif qui permet de limiter la taille du faisceau incident) suffisamment large pour laisser passer la tache centrale ainsi que les réflexions diffractées les plus proches, on recueille sur l'écran d'observation une image obtenue par interférences entre tous ces faisceaux. L'image lorsqu'elle est suffisamment agrandie présente toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristalline correspondant au cliché de diffraction sélectionné. L'image est constituée d'alignement de points noirs et blancs qui représentent la projection de la densité de potentiel des atomes de la structure. En faisant varier la focalisation de l'objectif, il est possible de faire varier le contraste de l'image de façon à obtenir une série d'images d'un même plan. Il existe une valeur pour laquelle les conditions de défocalisation sont optimales, il s'agit de la valeur de Scherzer. Cette valeur correspond à un contraste tel que les points noirs et blancs correspondent respectivement à des atomes de fortes et de faibles densités.

Mais pour une interprétation plus quantitative, il est nécessaire d'effectuer des simu-

lations tenant compte de tous les paramètres pouvant intervenir dans le contraste. Ces paramètres correspondent à l'épaisseur et l'orientation de l'échantillon, l'alignement, la focalisation et l'aberration des lentilles. Les images sont obtenues à partir d'un modèle structural à l'aide du programme JEMS [102], puis comparées aux images expérimentales.

iii) Simulation d'image haute résolution

Afin de bien interpréter les contrastes dans les photographies, il est nécessaire d'effectuer des simulations d'images. La méthode multicouches est l'une des méthodes mathématiques permettant la simulation d'images hautes résolutions obtenues par microscopie électronique en transmission [103]. Il est nécessaire de bien connaître les caractéristiques du microscope pour modéliser ensuite une image correspondant exactement aux conditions d'observation réelles utilisées.

Concrètement, la simulation d'images passe tout d'abord par l'introduction du modèle théorique de la structure du composé étudié. Il est donc nécessaire dans un premier temps, de connaître sa structure cristalline (diffraction des rayons X ou des neutrons). Ensuite, différentes images sont simulées, en faisant varier plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de l'échantillon ou encore les valeurs de défocalisation. Les images calculées sont alors comparées aux images observées afin de valider le modèle structural. Expérimentalement, plusieurs images sont enregistrées sur une même zone d'un cristal avec un écart entre les valeurs de défocalisation fixes. Ces images doivent ensuite être simulées en considérant une épaisseur constante et en faisant varier uniquement les valeurs de défocalisation. L'écart expérimental entre ces valeurs doit être semblable à celui existant entre les images simulées et expérimentales.

iv) Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

Le faisceau électronique excite les différents atomes de la structure, puis lors de la désexcitation, des électrons Augers et des photons X, ayant des énergies caractéristiques de chaque élément présent, sont émis. Le système d'analyse EDS, consiste à enregistrer les différentes raies émises par chaque élément et la détermination de leurs intensités relatives permet d'accéder aux proportions relatives de chaque élément présent dans l'échantillon. En considérant les différents paramètres caractéristiques du microscope électronique, il est possible d'estimer l'erreur sur ces rapports à $\approx 2\%$.

2.1.4 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique qui consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié dans une gamme de fréquence aussi large que possible. Par l'intermédiaire du courant qui en résulte, l'impédance de l'échantillon est déduite.

Généralement cette technique de caractérisation est utilisée pour caractériser les matériaux diélectriques. Les résultats peuvent être analysés suivant quatre formalismes complexes : l'impédance Z^* , le module électrique M^* , l'admittance A^* et la permittivité ϵ^* .

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

Ces formalismes complexes sont reliés par les expressions suivantes [104] :

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad (2.12)$$

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1} \quad (2.13)$$

$$A^* = (Z^*)^{-1} \quad (2.14)$$

$$A^* = j\omega C_0 \epsilon^* \quad (2.15)$$

Avec ω la fréquence angulaire en (rad.s^{-1}) ; $C_0 = \epsilon_0.S/l$ est la capacité à vide (c'est-à-dire si le diélectrique était le vide) de l'échantillon.

Afin d'analyser et d'interpréter au mieux les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'avoir un modèle de circuit équivalent montrant une représentation réaliste des propriétés électriques. Dans la pratique il est possible de trouver plusieurs circuits équivalents, mais numériquement, pour un ensemble de données, un unique circuit est susceptible de fournir une représentation réaliste de la composition électrique de l'échantillon.

Dans le cas idéal d'un matériau homogène, et en négligeant les effets d'électrodes, les propriétés électriques peuvent être modélisées par un circuit RC parallèle.

a) Représentation graphique de l'impédance complexe :

Cette partie s'intéressera surtout au comportement des circuits électriques de type RC en parallèle. L'expression de l'impédance totale d'un tel circuit est donnée par les expressions complexes des différents dipôles en suivant leurs lois d'association. Donc pour un circuit RC en parallèle, l'impédance totale est :

$$Z_{(R//C)}^* (\omega) = \frac{R}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} - j \left[\frac{R^2 C \omega}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} \right] \quad (2.16)$$

De même, n circuits (R//C) branchés en série auront pour impédance totale :

$$Z_{(R//C)_n}^* (\omega) = \sum_n \left[\frac{R_n}{(1 + R_n^2 C_n^2 \omega^2)} \right] - j \sum_n \left[\frac{R_n^2 C_n \omega}{(1 + R_n^2 C_n^2 \omega^2)} \right] \quad (2.17)$$

La représentation graphique la plus utilisée, porte la partie imaginaire $Z'' = \text{Im}(Z^* (\omega))$ en fonction de la partie réelle $Z' = \text{Re}(Z^* (\omega))$ de l'impédance complexe. Le diagramme obtenu est appelé diagramme de **Nyquist**. Il est à appréhender en trois dimensions : fréquence, Z' et Z'' . La représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle (donc avec n , le nombre de circuit R//C mis en série égal 1) est présentée sur la figure 2.9.

La variation en fréquence de l'impédance complexe se présente sous forme d'un demi-cercle dans le plan de Nyquist, toujours orienté vers le bas du plan complexe (la partie imaginaire est toujours négative, confère équation 2.16). Par commodité, on représente toujours l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) (figure 2.9). Les valeurs remarquables sur ce spectre sont :

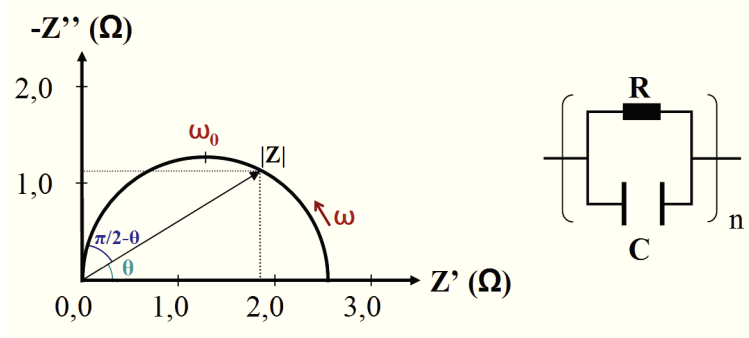


FIGURE 2.9 – Représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle

- L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels, donne la résistance totale du système.

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} [Z'_{(R//C)}(\omega)] = 0 \text{ et } \lim_{\omega \rightarrow 0} [Z'_{(R//C)}(\omega)] = R \quad (2.18)$$

- Le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle : est le module $|Z|$ de l'impédance complexe
- La fréquence ou pulsation au maximum de la partie imaginaire de l'impédance complexe, appelée fréquence de relaxation f_0 , (ou pulsation de relaxation ω_0) est une caractéristique importante du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} (\text{en fréquence}) \text{ et } \omega_0 = \frac{1}{RC} (\text{en pulsation}) \quad (2.19)$$

La valeur de la résistance R détermine le diamètre du cercle et la valeur de la capacité détermine la distribution des fréquences le long du cercle. La représentation du diagramme de Nyquist ne fait pas apparaître la capacité du circuit. Ainsi, pour rendre compte des variations de fréquences et visualiser les fréquences ou pulsations caractéristiques, il existe une autre représentation appelée plan de **Bode**. La figure 2.10, montre, pour deux éléments RC parallèles montés en série (schéma du circuit (d)) plusieurs représentations du même spectre. Le modèle mathématique utilisé pour simuler ces spectres est donné par l'équation 2.16 avec $n = 2$. Les différentes représentations sont :

- La figure (a) représente le plan de Nyquist. L'association en série de deux éléments ($R//C$) se traduit par l'apparition d'une deuxième contribution à haute fréquence, matérialisée par un second demi-cercle.

Les deux autres représentations sont présentées dans le diagramme de Bode et proposent l'évolution de différentes grandeurs en fonction du logarithme décimal de la fréquence.

- La figure (b) présente deux pics donnant les fréquences au maxima de la partie imaginaire, c'est-à-dire la fréquence de relaxation f_0 , qui est reliée à la pulsation par la relation 2.19.
- La figure (c), montre deux paliers correspondant aux résistances de chaque contribution. De plus, les fréquences de relaxation sont repérées par les points d'inflexions du spectre entre chaque palier.

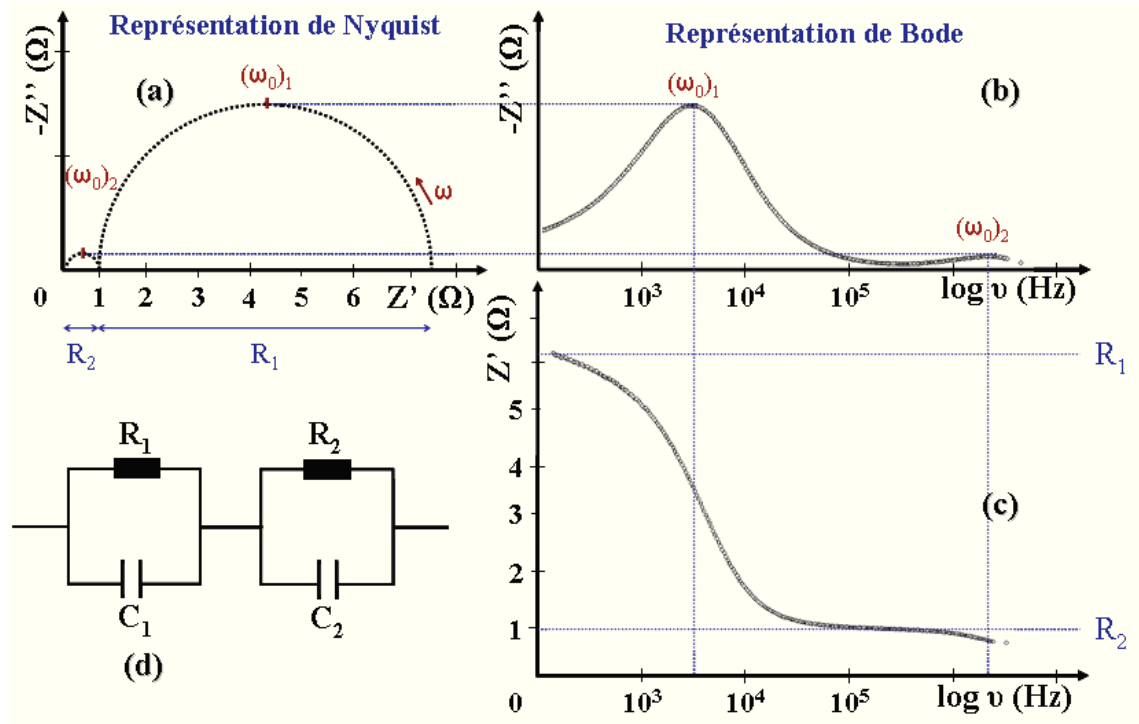


FIGURE 2.10 – Représentation dans les plans de Nyquist (a) et Bode (b et c) de l'impédance d'un circuit $R//C - R//C$. La figure (a) représente l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. Les figures (b) et (c) montrent l'évolution de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence.

Ces trois représentations permettent de visualiser quelques grandeurs caractéristiques d'un circuit électrique. Mais généralement ces représentations sont accompagnées de deux autres, toutes les deux dans le plan de Bode, qui permettent de mieux appréhender les phénomènes diélectriques. La première revient à tracer la permittivité (ϵ_r), alors que la seconde consiste à représenter, les pertes diélectriques, $\tan \delta$, en fonction du logarithme de la fréquence.

Il est ensuite possible de modéliser ses différentes courbes expérimentales, à l'aide d'un modèle mathématique, afin d'en déduire les n valeurs de R_n et C_n . Il existe de nombreux modèles pour simuler ces courbes ; ils seront présentés dans la suite de ce chapitre.

b) Le modèle idéal : Relaxation de type Debye

Dans le cas idéal, c'est-à-dire, en supposant que tous les dipôles ont le même temps de relaxation τ : ($\tau = RC$) et qu'ils n'interagissent pas entre eux, alors nous pouvons définir la permittivité selon la théorie de Debye [105] :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.20)$$

2.1. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

Avec : $\Delta \epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$

ϵ_0 : est la permittivité à basse fréquence

ϵ_∞ : est la permittivité à fréquence infinie

Dans ce cas idéal, la représentation dans le plan de Nyquist, d'un modèle R//C, est présentée sur la figure 2.9. Cette représentation montre un demi-cercle parfaitement centré sur l'axe des réels (Z'). En pratique il est très rare d'observer une telle relaxation dans les solides, car les interactions entre les dipôles sont non négligeables ce qui implique une dispersion du temps de relaxation τ .

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles dérivant de celui de Debye pour prendre en compte cette distribution.

c) Le modèle de Cole-Cole

De manière à mieux rendre compte des données expérimentales, et notamment du fait que les arcs de cercles du plan de Nyquist ne sont jamais parfaitement centrés sur l'axe des réels, d'autres modèles ont été proposés. Le modèle de Cole-Cole est une relation empirique qui permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. Pour cela, cette relation utilise une CPE à la place d'une « simple » capacité [106, 107, 108]. Cet élément CPE, a été créé car son comportement électrique ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de bases R, C et L. Le modèle de Cole-Cole est généralement utilisé dans des diélectriques solides.

La CPE (Constant Phase Element) est un dipôle à deux paramètres :

- Une pseudo capacité C (en $F.s^{1-p}$)
- Un exposant p

Elle produit une impédance ayant un angle de phase α (aussi appelé angle de dépression) constant dans le plan complexe 2.11. L'impédance de la CPE est donné par :

$$Z_{CPE}^*(\omega) = \frac{1}{C(j\omega)^p} \quad (2.21)$$

Avec l'exposant p qui détermine l'angle de phase α .

$$\alpha = \frac{p * \pi}{2} \quad (2.22)$$

Avec $p : 0 \leq p \leq 1$

Il confère à la CPE une composante réelle, c'est-à-dire résistive (pour toute valeur de $p \neq 1$) comme le montre la relation suivante :

$$Z_{CPE}^*(\omega) = \frac{C\omega^p \cos(\frac{p\pi}{2})}{(C\omega^p \cos(\frac{p\pi}{2}))^2 + (C\omega^p \sin(\frac{p\pi}{2}))^2} - j \left[\frac{C\omega^p \sin(\frac{p\pi}{2})}{(C\omega^p \cos(\frac{p\pi}{2}))^2 + (C\omega^p \sin(\frac{p\pi}{2}))^2} \right] \quad (2.23)$$

La réponse diélectrique de cet élément produit également un demi-cercle dans le plan de Nyquist, mais cette fois-ci, il est décalé d'un angle $(1 - \alpha)\pi/2$ par rapport à l'axe des réels Z'. Le demi-cercle s'aplatit, lorsque α diminue (figure 2.11).

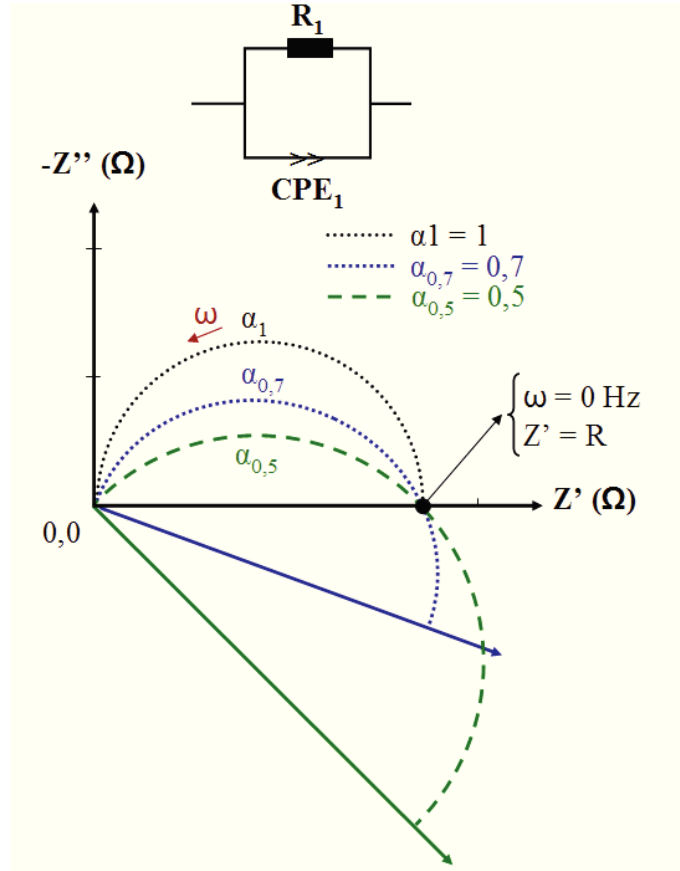


FIGURE 2.11 – Représentation dans le plan complexe de la réponse électrique d'un diélectrique réel pour différentes valeurs de α .

Dans le modèle de Cole-Cole, la permittivité peut être définie de la manière suivante :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.24)$$

Avec : $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$

Donc dans le cas d'un circuit R-CPE parallèle l'impédance totale peut se décomposer en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$Re(Z^*(\omega)) = Z' = \frac{R(1 + RC\omega^p \cos(\frac{p\pi}{2}))}{(1 + RC\omega^p \cos(\frac{p\pi}{2}))^2 + (RC\omega^p \sin(\frac{p\pi}{2}))^2} \quad (2.25)$$

$$Img(Z^*(\omega)) = Z'' = \frac{R(RC\omega^p \sin(\frac{p\pi}{2}))}{(1 + RC\omega^p \cos(\frac{p\pi}{2}))^2 + (RC\omega^p \sin(\frac{p\pi}{2}))^2} \quad (2.26)$$

Et de la même manière, pour n circuit (R//CPE) nous obtenons :

$$Z_{(R//CPE)}^*(\omega) = \sum_n \left[\frac{R_n(1 + R_n C_n \omega^{p_n} \cos(\frac{p_n \pi}{2}))}{(1 + R_n C_n \omega^{p_n} \cos(\frac{p_n \pi}{2}))^2 + (R_n C_n \omega^{p_n} \sin(\frac{p_n \pi}{2}))^2} \right] - j \sum_n \left[\frac{R_n(R_n C_n \omega^{p_n} \sin(\frac{p_n \pi}{2}))}{(1 + R_n C_n \omega^{p_n} \cos(\frac{p_n \pi}{2}))^2 + (R_n C_n \omega^{p_n} \sin(\frac{p_n \pi}{2}))^2} \right] \quad (2.27)$$

d) Les autres modèles

i) Le modèle de Davidson et Cole

Ce modèle, bien que principalement utilisé pour les diélectriques liquides, sert aujourd'hui à modéliser certains composés solides. Il définit la permittivité de la façon suivante [109] :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (2.28)$$

Avec : $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle disymétrique qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences.

ii) Le modèle de Havriliak Negami

Ce modèle, définit la permittivité de la façon suivante [110] :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (2.29)$$

Avec : $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle disymétrique avec α et β permettant de régler les pentes en hautes et basses fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha = \beta = 1$ on retrouve une réponse du type Debye.

e) Cas des diélectriques inhomogènes

Parmi les différents modèles présentés, le modèle de Cole-Cole est celui qui a été privilégié pour toutes les modélisations. C'est également le modèle le plus employé à l'heure actuelle dans la littérature [111, 112]. En pratique, il est très difficile de trouver des matériaux diélectriques dit « homogènes », c'est-à-dire que la présence de grains, de joints de grains et d'interfaces induisent des inhomogénéités. Chacune de ces contributions peut être représentée (dans le modèle de Cole-Cole) par un circuit $R_i CPE_i$ et par conséquent par un demi-cercle dans le plan complexe. La réponse diélectrique globale du système pourrait alors être représentée par plusieurs éléments $R_i CPE_i$ en parallèle, montés en série.

2.1.5 Les mécanismes de conduction

Bien que les matériaux à forte permittivité, ne possèdent que très peu de charges libres, il est essentiel avant toute chose d'évoquer les mécanismes de conduction actifs dans ce type de matériau. On peut répertorier deux types de conduction :

- La conduction électronique
- La conduction ionique

La gamme de conductivité couverte par les céramiques s'étend sur 25 ordres de grandeur, et les frontières séparant les diverses catégories de conducteurs électroniques (supra-conducteurs, métaux, semi-conducteurs et isolants) ainsi que celles délimitant les diverses catégories de conducteurs ioniques (superconducteurs ioniques, électrolytes solides et isolants) ne sont pas nettement définies. Cependant il est important de considérer les valeurs de conductivités électriques en termes de concentration et de mobilité des porteurs de charges.

a) La conduction électronique

La théorie des bandes permet de prédire théoriquement les propriétés de conduction électronique d'une céramique oxyde. C'est ainsi que, par exemple, TiO_2 pur, qui possède une bande de conduction $3d$ très étroite placée à un niveau approximativement supérieur de 3 eV au-dessus de la bande de valence, est isolant. Cependant si ce matériau est rendu sous-stœchiométrique en oxygène, il devient semi-conducteur de type n , avec une conductivité voisine de $1 \Omega^{-1}.cm^{-1}$, à température ambiante.

Cet exemple est en accord avec la théorie des bandes par contre, des propriétés de conduction de nombreux autres oxydes ne peuvent pas être prédites par ces théories. C'est le cas par exemple de MnO , qui possède 5 électrons d , la bande est donc partiellement remplie. On s'attendrait donc théoriquement à ce que ce matériau présente un caractère métallique, or il est fortement isolant. Des exemples similaires existent, ils peuvent concerner des oxydes simples (CoO , NiO), autant que des pérovskites ($LaMnO_3$, $LaFeO_3$) ou des oxydes de structure corindon (Cr_2O_3 , Fe_2O_3). Ceci ne peut être compris qu'en considérant certaines caractéristiques spécifiques de ces matériaux oxydes :

- Concernant la structure cristalline des oxydes. Des facteurs de symétrie peuvent permettre de comprendre la nature et l'amplitude de la division de bandes d'énergie en bandes secondaires, considérant également une certaine hybridation des orbitales [113]
- L'influence de la non-stœchiométrie sur la densité des porteurs de charge doit être prise en compte. Des variations de stœchiométrie induites par exemple par la pression partielle en oxygène ou en métal lors des cycles d'élaboration à haute température ont pour conséquence la création d'états donneurs ou accepteurs au niveau du gap d'énergie séparant les bandes de valence et de conduction

Conduction par sauts de porteurs de charges

Le processus de conduction mis en œuvre est ici un saut de porteurs de charges activés thermiquement (mécanisme fréquemment appelé *hopping*). Les porteurs de charges

2.2. ELABORATION DES POUDRES OXYDES CÉRAMIQUES

considérés consistent en des électrons positionnés sur le site d'un ion positif du cristal. La présence de ces électrons induit alors un déséquilibre local des charges dans le réseau cristallin, l'équilibre énergétique étant rétabli par l'apparition d'une polarisation du réseau cristallin environnant le site porteur de charge, conséquence du déplacement des ions adjacents.

Selon Verwey [114], la condition pour laquelle une conductivité électronique est possible dans les oxydes de transition est que le réseau possède des cations d'un même élément présent avec des degrés d'oxydation différents d'au moins une unité, et occupant des sites cristallographiques identiques.

b) La conduction ionique

Les ions sont des porteurs de charges toujours présents dans les structures cristallines des matériaux tels les oxydes ou les halogénures. La conductivité électrique, conséquence de la diffusion des ions sous l'influence d'un champ électrique, est importante dans de nombreux exemples de matériaux céramiques. Pour qu'un ion puisse se déplacer dans un réseau cristallin suite à l'existence d'un champ électrique, il doit franchir des barrières énergétiques correspondant aux espaces situés entre les sites du réseau. Ce déplacement obéit aux lois de la diffusion dans un solide cristallin, et cette diffusion ne peut exister que suite à la présence de sites d'accueil des ions qui se déplacent. On considère donc deux cas de figure : l'existence de sites d'accueil suite à l'existence de lacunes où l'ion saute de sa position normale dans le réseau vers un site voisin, équivalent mais vacant, et le mécanisme de conduction interstitiel où un ion interstitiel saute vers un site adjacent équivalent. Comme ces mécanismes obéissent aux lois de la diffusion, ils sont donc fortement dépendants de la température.

2.2 Elaboration des poudres oxydes céramiques

Généralement les céramiques oxydes sont synthétisées par voie solide, mais il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser des poudres d'oxydes complexes. Ces techniques se scindent en deux grandes catégories, les voies dites « sèches » et les voies dites « liquides ou chimiques ». Chacune de ces techniques permet d'obtenir un composé monophasé, cependant les temps et températures de recuit diffèrent selon la technique utilisée, ce qui engendre des mécanismes de frittage différents, et par conséquent diverses morphologies. De nombreuses études montrent par exemple que la synthèse par voie solide permet l'obtention de grains de grande taille (de 0,5 à 6 μm dans le cas de CCTO), mais la taille des grains n'est pas uniforme [33, 64, 115, 66, 49, 116]. Alors qu'au contraire la voie de synthèse par micro-ondes donne lieu à des grains de petites tailles (75 à 83 nm dans le cas de CCTO) [117, 42]. Ces différences entraînent l'apparition de nombreuses morphologies structurales qui peuvent donner lieu à diverses optimisations ou dégradations des propriétés physiques, électriques et / ou mécaniques. En effet Brizé *et al.* ont montré suite à des synthèses par voie liquide, que la permittivité de CCTO augmentait lorsque les grains sont de plus grosse taille [118].

A travers cette partie, quatre voies de synthèse de $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$ seront comparées,

2.2. ELABORATION DES POUDRES OXYDES CÉRAMIQUES

une synthèse par voie solide, une synthèse par voie citrate modifiée [119], une synthèse par micro-ondes [42], ainsi que 3 synthèses par voie Péchini [120].

2.2.1 Synthèse par voie sèche

a) Synthèse à l'état solide

i) Présentation générale

La synthèse par voie solide est depuis longtemps le mode de préparation le plus répandu, car très utilisée dans l'industrie dû au fait que c'est un procédé peu coûteux (il ne nécessite aucun solvant mais les temps de recuit peuvent être importants, ce qui peut augmenter le coût). Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre en quantité stœchiométrique (mélange d'oxyde ou de carbonate de métaux). Ce mélange est porté à des températures de recuit élevées (à cause de la taille importante des « grains » en présence) pour permettre l'inter-diffusion des ions à l'intérieur du solide, et ainsi obtenir un composé homogène. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans le fait que les poudres sont homogènes qu'après de longs et multiples traitements thermiques à haute température et après de nombreux broyages, car la synthèse par voie solide est généralement accompagnée de phases additionnelles indésirables, provenant de cations n'ayant pas participé à la formation de la phase souhaitée.

Cette voie de synthèse a été la première envisagée, pour synthétiser $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, car l'unique mention de cette phase dans la littérature, est issue d'une synthèse par voie solide [18].

ii) Synthèse de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ par la voie solide-solide

Les différents précurseurs utilisés pour synthétiser $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ sont $BaCO_3$, Y_2O_3 et MnO , possédant chacun une pureté minimum de 99 %. Ces différents précurseurs sont ensuite pesés stœchiométriquement, broyés dans un mortier en agate, et pré-recuits à 1200 °C durant 20 heures. La poudre est ensuite mise en forme de pastille puis recuite dans un four à moufle à 1400 °C durant 20 heures.

b) Synthèse par micro-ondes

i) Présentation générale

La méthode de synthèse par traitement micro-ondes a récemment été mise au point et l'équipe de Hongtao *et al.*, a obtenu sur CCTO de meilleures permittivités que par voie solide [121]. L'originalité de cette voie de synthèse est d'utiliser le rayonnement micro-ondes, comme pré-recuit, ce qui permet de raccourcir considérablement le cycle thermique. En plus du gain de temps, l'avantage majeur de cette technique est l'obtention de poudre de taille nanométrique.

ii) Synthèse de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ par la voie micro-ondes

Les différents oxydes de métaux sont tout d'abord pesés stœchiométriquement puis broyés dans un mortier en agate (les précurseurs utilisés sont les mêmes que pour la voie solide-solide). Le mélange subit ensuite un traitement micro-ondes à 1200 W durant quatre fois trente minutes, dans un four micro-ondes traditionnel (le mélange est broyé entre chaque passage). La poudre nanométrique qui en résulte est ensuite mise sous forme de pastille, puis recuite dans un four à moufle traditionnel (1400 °C durant 20 heures).

2.2.2 Synthèse par voie liquide ou chimique

Au cours de ces 30 dernières années, des méthodes dites de « chimie douce », se sont développées. Ces techniques se différencient par le fait que la cinétique l'emporte souvent sur la thermodynamique. Elles conduisent à des structures plus ouvertes et beaucoup plus réactives. La chimie douce fait intervenir une phase liquide, au sein de laquelle la diffusion des espèces est beaucoup plus facile.

Parmi les différentes techniques de chimie douce existante, nous avons privilégié les voies dites : sol-gel. Ces procédés mettent en jeu des réactions de polymérisation inorganique qui peuvent être effectuées aussi bien en phase aqueuse qu'en phase organique. Ils font intervenir deux étapes essentielles que sont la formation d'un sol (solution colloïdale dans laquelle le système semble liquide) puis celle d'un gel (réseau tri-dimensionnel de solides dilués dans un fluide). Les synthèses par voie sol-gel présentent plusieurs avantages, comme la rapidité de synthèse, des températures de recuits plus faibles que dans le cas des réactions à l'état solide, la précision des stœchiométries et surtout la pureté chimique des matériaux obtenus. Les principaux inconvénients de ces méthodes sont le coût élevé des précurseurs alcoxydes et la manipulation d'une quantité importante de solvants.

a) Synthèse par voie Pécini

i) Présentation générale

Cette voie de synthèse repose sur la capacité des α -hydroxy-acides, comme l'acide citrique, à former des chélates (acide citrique - métal) avec différents cations. Les précurseurs sous forme de nitrates sont dissouts dans l'eau distillée puis mélangés à un alcool polyhydroxylique, comme par exemple le diéthylène glycol (figure 2.12).

Par chauffage de ce mélange, l'eau s'évapore, ce qui conduit à une polyesterification et donc à la formation d'un réseau métal - polymère organique (figure 2.13) [122]. L'idée générale de cette voie de synthèse est de distribuer les cations de manière aléatoire au sein de la résine, l'importante viscosité du milieu favorisant une faible mobilité des espèces. Pour assurer une parfaite homogénéité de l'ensemble des cations, la quantité d'acide citrique et de diéthylène glycol doit être au moins 4 fois supérieure à la quantité totale de cations présents. L'avantage de cette technique réside dans le fait que la viscosité et la masse moléculaire du polymère peuvent être contrôlées en faisant varier le rapport acide citrique / diéthylène glycol [123], c'est pourquoi différentes synthèses avec des ratios différents (acide citrique / diéthylène glycol : 1 : 1, 1 : 2, 1 : 2,5, 1 : 5, 2 : 2) ont été comparés.

2.2. ELABORATION DES POUDRES OXYDES CÉRAMIQUES

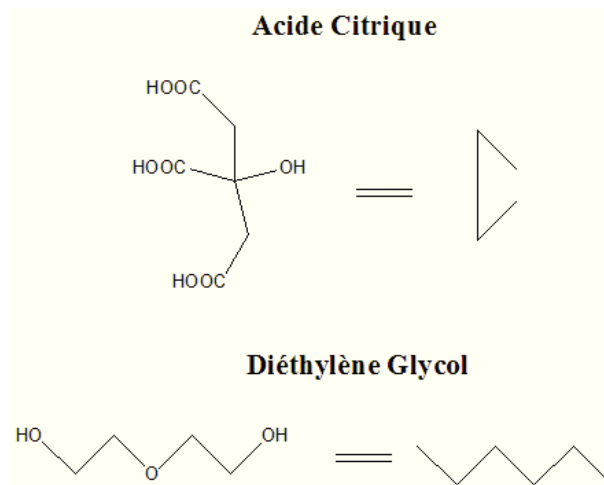


FIGURE 2.12 – Représentation de l'acide citrique et de l'éthylène glycol.

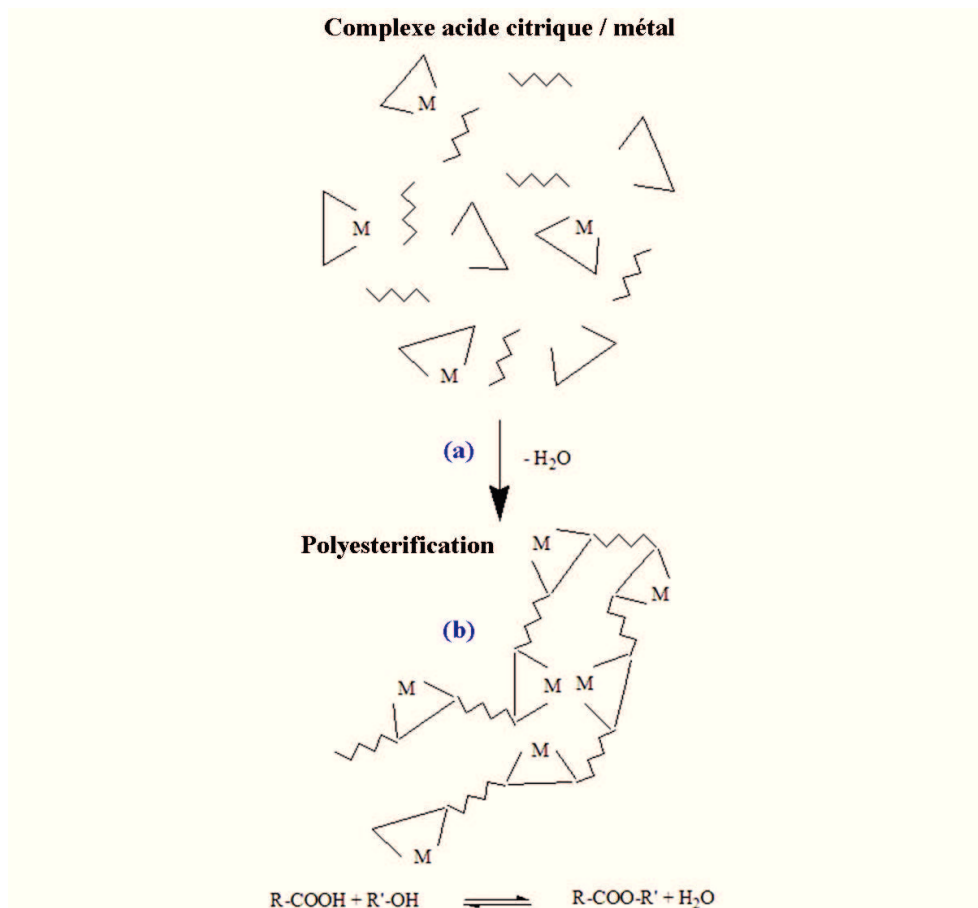


FIGURE 2.13 – Schéma représentatif de la polyesterification issue de la synthèse Péchini.

ii) Synthèse de $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5 \pm \delta}$ par la voie Péchini

Dans un premier temps la synthèse « classique » avec un rapport 1 : 1 a été élaborée. La première étape de cette voie de synthèse consiste à dissoudre l'acide citrique et le diéthylène glycol dans l'eau distillée ($\approx 40^\circ\text{C}$). Les différents précurseurs sous forme de nitrate, sont ensuite pesés stœchiométriquement et ajoutés à la solution précédente. Le mélange est ensuite agité durant 60 minutes afin de bien homogénéiser la solution. Puis ce mélange est chauffé à 80°C (pour permettre une évaporation lente de l'eau, ce qui va conduire à la formation du polyester) jusqu'à l'obtention d'un gel très visqueux de couleur orange. Le gel est ensuite calciné à 200°C durant 12 heures. La poudre, très pulvérulente, ainsi obtenue est broyée dans un mortier en agate, puis mise en forme de pastille avant d'être recuite à 1400°C durant 20 heures.

Les diverses synthèses élaborées avec des ratios différents sont comparées dans la section 2.2.3.

b) Synthèse par voie citrate modifiée

i) Présentation générale

Ce procédé dérive du procédé Péchini, mais le gel n'est plus formé par un réseau de liaisons métal-oxygène-métal. L'originalité de cette méthode réside dans la formation d'un gel polymère organique indépendant [119]. La première étape de cette synthèse consiste à mettre en solution les différents précurseurs puis à les peser stœchiométriquement. On ajoute ensuite à ce mélange un agent chélatant, le citrate d'ammonium (Acide citrique + sel d'ammonium) de formule brute : $C_6H_5O_7^{3-}, 3NH_4^+$. Ce composé dispose de 3 fonctions carboxyliques, il est donc possible de chélater trois cations métalliques pour une unité de citrate d'ammonium. De plus, le contre-ion alors libéré, va tamponner la solution autour d'un $\text{pH} \approx 7$. Dans un souci de simplification, la réaction présentée figure 2.14, ne montre la chélation que d'un seul cation par unité. La formation du sol est alors achevée.

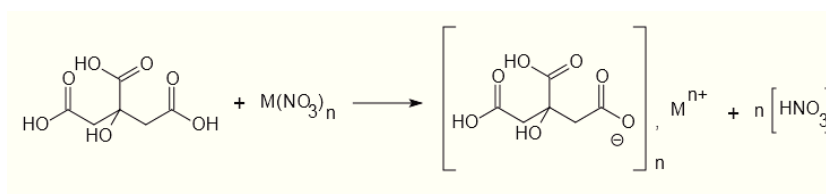


FIGURE 2.14 – Réaction de chélation.

Le gel quant à lui est réalisé grâce à la polymérisation de l'acrylamide (C_3H_5NO) et du N-N' méthylènediacrylamide ($C_7H_{10}N_2O_2$). Le pH proche de la neutralité va favoriser la polymérisation de l'acrylamide en polyacrylamide et éviter la précipitation éventuelle des sels métalliques. Les deux réactions de polymérisation sont représentées de façon indépendante sur les figures 2.15 et 2.16.

Afin de piéger les cations métalliques chélatés, il est nécessaire, lors de la polymérisation, que les chaînes polymériques créées soient réticulées. Cette réticulation est présentée figure 2.17.

2.2. ELABORATION DES POUDRES OXYDES CÉRAMIQUES

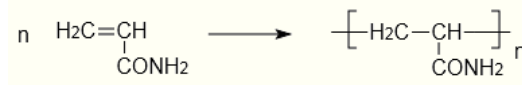


FIGURE 2.15 – *Polyérisation de l'acrylamide.*

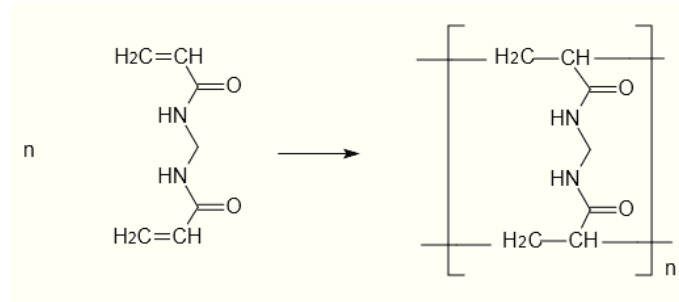


FIGURE 2.16 – *Polymérisation du N-N' méthylènediacrylamide.*

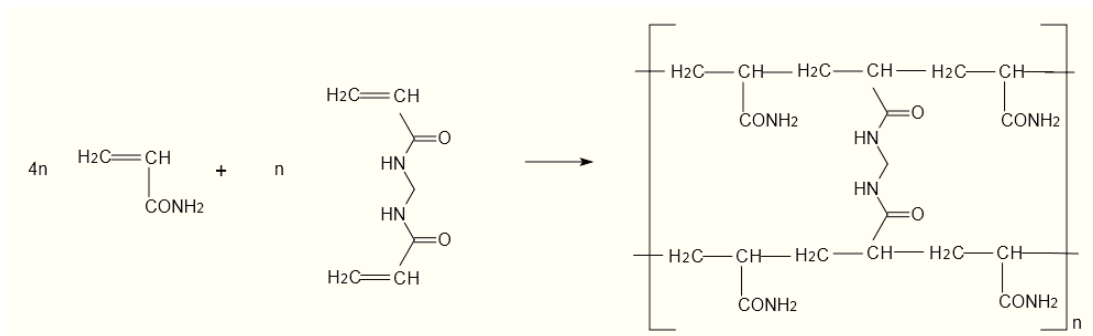


FIGURE 2.17 – *Réticulation : Combinaison du monomère bifonctionnel (N-N' méthylènediacrylamide) avec l'acrylamide puis polymérisation de l'ensemble.*

Les cations chélatés sont alors piégés avec une mobilité très réduite dans les interstices tridimensionnelles créés lors de la polymérisation de l'acrylamide et du N-N' méthylènediacrylamide figure 2.18.

ii) Synthèse de $\text{Ba}_4\text{Y}\text{Mn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$ par la voie citrate modifiée

Les différents précurseurs, préalablement transformés et pesés, sont ensuite mélangés et agités durant 30 minutes, avant d'incorporer le citrate d'ammonium au mélange. Les deux monomères sont ensuite ajoutés et le mélange est porté à $\approx 100^\circ\text{C}$ pour permettre l'évaporation de l'eau, jusqu'à la formation du gel. Le gel ainsi obtenu est ensuite calciné à 500°C durant 20 heures, puis broyé et enfin recuit à 1400°C durant 20 heures dans un four à mouffles.

2.3. LA MISE EN FORME DES ÉCHANTILLONS

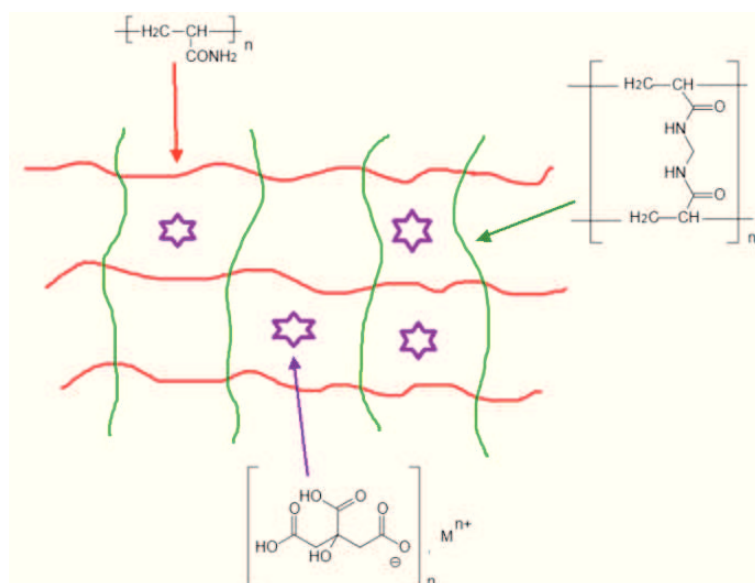


FIGURE 2.18 – Piégeage des cations chélatés.

2.3 La mise en forme des échantillons

2.3.1 Le pressage uniaxial

Les différentes poudres obtenues, destinées entre autres aux études des propriétés électriques ont été mises en forme de pastille (13 mm ou 7 mm de diamètre), sur quelques millimètres d'épaisseur, à l'aide d'un moule cylindrique en acier. La pression uniaxiale exercée, dans un premier temps pour donner la forme de la pastille est de l'ordre de 3 tonnes durant ≈ 30 secondes.

2.3.2 Le pressage isostatique

La nécessité de disposer d'échantillons très denses pour de nombreuses études rend indispensable l'utilisation d'une presse isostatique. Les différentes pastilles sont mises en forme par pressage uni-axial puis placées dans le compartiment de la presse isostatique fonctionnant à température ambiante. Ce pressage uniforme permet de densifier les poudres et d'éviter les contraintes mécaniques dues au pressage uni-axial. En effet, on observe souvent des cassures conchoïdales, c'est-à-dire des cassures courbes, franches et lisses, perpendiculairement à l'axe de pressage, sur des pastilles pressées uniquement de façon uni-axial. La pression de travail dans cette chambre est d'approximativement 3 000 bars durant 30 minutes.

2.3.3 Le polissage

De nombreuses études sur les matériaux céramiques nécessitent des surfaces propres et parfaitement définies, notamment lors du dépôt des électrodes. Les polir tout en conservant

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

des faces parfaitement parallèles devient indispensable. La polisseuse permet de placer deux à six échantillons qui sont polis avec une faible force de 6 DaN avec des disques abrasifs de silice allant de 300 à 4 000 *grains/cm²*. La dernière étape consiste à polir finement, à l'aide de poudre de diamant, afin d'obtenir une surface parfaite.

2.4 Comparaison des matériaux issus des différentes voies de synthèse

Tous les échantillons synthétisés ont subi deux fois le même cycle thermique de recuit, une montée à 1400 °C durant 10 heures, un palier de 20 heures et une descente de 10 heures, dans le même four à moufle. Ces échantillons ont été étudiés de façon systématique par diffraction des rayons X, afin d'identifier les phases cristallisées en présence et de déterminer la structure précise des composés réalisés. Les différents diffractogrammes obtenus sont présentés sur les figures 2.19 et 2.20.

2.4.1 La diffraction des rayons X

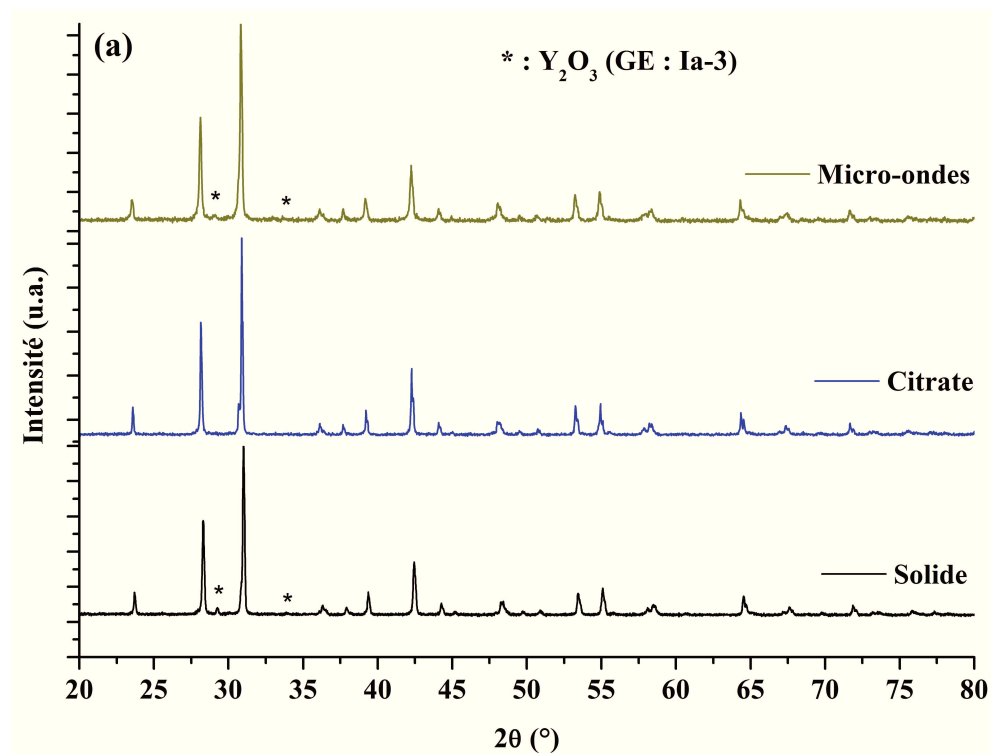


FIGURE 2.19 – Diagrammes de diffractions X, des composés synthétisés par les voies solide, citrate et micro-ondes.

Le tableau 2.1 regroupe pour chaque échantillon, leurs voies de synthèse ainsi que les différents paramètres structuraux obtenus par modélisation des diagrammes de rayons X

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

(paramètres de maille, volume de maille, un paramètre de reliabilité traduisant la qualité de l'affinement, ainsi que le taux massique de présence de la phase de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$).

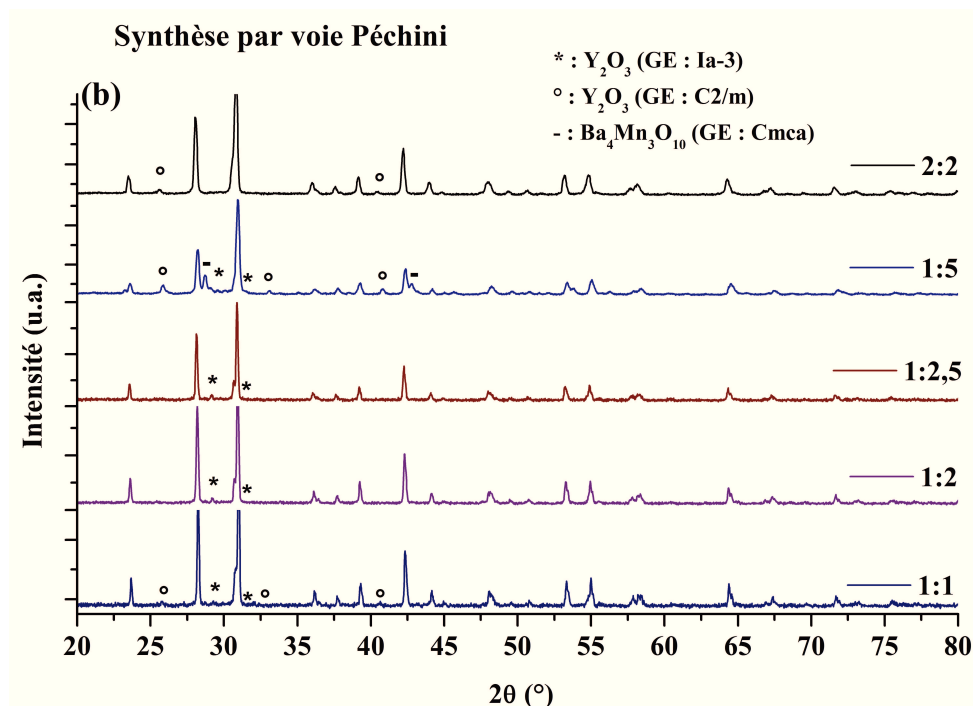


FIGURE 2.20 – Diagrammes de diffractions X, des composés synthétisés par voie Pechini avec différents ratio d'acide citrique : diéthylène glycol.

Les différents paramètres de maille obtenus, correspondent à ceux de la littérature [18], mais certaines voies de synthèse conduisent également à des phases secondaires, comme Y_2O_3 (avec les groupes d'espace $Ia\bar{3}$ n° 206 et $C2/m$ n° 12) ou même un polytype de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, $Ba_4Mn_3O_{10}$ avec comme groupe d'espace $Cmca$ (n° 64). Ces différents paramètres montrent des disparités, notamment le paramètre c dont la valeur peut aller de 28,497 Å (Voie solide) à 28,682 Å (Voie citrate). Les pourcentages massiques de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, listés dans le tableau 2.1, ont été obtenus grâce à l'affinement des diagrammes de rayons X, sur poudre. Ces taux varient selon la voie de synthèse, ils vont de 100 % pour la voie Citrate à 96,1 % pour la voie Pechini avec le taux de 1 : 5. Ainsi seule la voie citrate permet l'obtention d'un composé monophasé, la voie micro-ondes ainsi que la voie solide engendrent, une phase secondaire. Elle se matérialise par la présence de raies parasites à 29,1° et 33,8°, raies propres au composé Y_2O_3 avec comme groupe d'espace $Ia\bar{3}$. Un exemple de diffractogramme modélisé avec deux phases ($Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ - GE : $R\bar{3}m$ et Y_2O_3 - GE : $Ia\bar{3}$) est présenté figure 2.21, toutes les raies de ce diagramme sont parfaitement modélisées.

Les différentes valeurs du paramètre c peuvent être attribuées à différents phénomènes :

- le taux de phase secondaire présent au sein de la pastille.
- la présence de nombreux défauts dûs au taux d'oxygène du composé.

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

| Paramètres microstructuraux de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | | | | | |
|---|------------------------------------|------------------------------|---------------------|-------------|---------|
| Voie de synthèse | paramètres de mailles | | % massique de phase | R_{Bragg} | Densité |
| Voie solide | a = 5,7730(6) Å c = 28,497(8) Å | V = 822,53(1) Å ³ | 98,6 % | 4,79 | 87 % |
| Voie citrate | a = 5,7918(2) Å c = 28,682(0) Å | V = 830,24(3) Å ³ | 100 % | 5,35 | 78 % |
| Voie Micro-ondes | a = 5,778(1) Å c = 28,539(9) Å | V = 825,19(2) Å ³ | 98,9 % | 6,38 | 74 % |
| Voie Péchini 1 : 1 | a = 5,789(6) Å c = 28,660(3) Å | V = 831,9(9) Å ³ | 99,6 % | 8,07 | 71 % |
| Voie Péchini 1 : 2 | a = 5,7868(5) Å c = 28,644(9) Å | V = 830,73(6) Å ³ | 98,5 % | 4,72 | 77 % |
| Voie Péchini 1 : 2,5 | a = 5,784(4) Å c = 28,64(1) Å | V = 829,93(9) Å ³ | 98,4 % | 9,81 | 78 % |
| Voie Péchini 1 : 5 | a = 5,771(1) Å c = 28,53(5) Å | V = 823,0(7) Å ³ | 96,1 % | 15,1 | 74 % |
| Voie Péchini 2 : 2 | a = 5,788(1) Å c = 28,66(7) Å | V = 831,7(5) Å ³ | 97,2 % | 5,28 | 77 % |

TABLE 2.1 – Paramètres structuraux de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, issus de l’affinements des diffractogrammes

En effet, les pérovskites hexagonales sont généralement décrites selon leurs séquences d’empilement noté c pour cubique, ou h pour hexagonal, en fonction des couches voisines le long de la direction \mathbf{c} . Dans ce type de pérovskites hexagonales, l’apparition de lacunes d’oxygène peut alors faire apparaître différents polytypes, leurs natures et leurs taux dépendra majoritairement du nombre de lacunes d’oxygène présentes au sein de la structure. Par exemple, après un recuit de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ sous atmosphère réductrice (N_2), l’équipe de Kuang *et al.* a mis en évidence, à partir d’un certain taux de lacunes d’oxygène (recuit 12h à 1723 K), l’apparition d’une nouvelle pérovskite hexagonale : $Ba_4YMn_3O_{10,7}$ [124]. Cette pérovskite hexagonale 6H, cristallise dans le groupe d’espace $P6_3/mmc$ et a pour paramètres de maille : $\mathbf{a} = 5,7890$ Å et $\mathbf{c} = 14,1959$ Å. Ces différents polytypes peuvent alors entraîner une dispersion du paramètre \mathbf{c} , comme l’observe H. Yang *et al.* avec $Ba_4NdMn_3O_{12}$ [125].

Toutes les synthèses réalisées par la voie Péchini montrent des phases secondaires, mais ces synthèses, réalisées avec des rapports différents d’acide citrique et d’éthylène glycol, peuvent se scinder en deux catégories.

La première concerne les composés qui ont été synthétisés avec une même quantité d’acide citrique, mais d’éthylène glycol différente. Les diffractogrammes de ces différents composés montrent la présence de plusieurs phases secondaires : Y_2O_3 avec les groupes d’espaces $C2/m$ et $Ia\bar{3}$ mais également $Ba_4Mn_3O_{10}$ avec le groupe d’espace $Cmca$ (figure 2.20). On constate que plus la quantité d’éthylène glycol est importante et plus le pourcentage massique de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ diminue.

La deuxième « famille » est composée d’échantillons présentant des quantités d’acide citrique et d’éthylène glycol identique, à savoir les échantillons nommés 1 : 1 et 2 : 2.

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

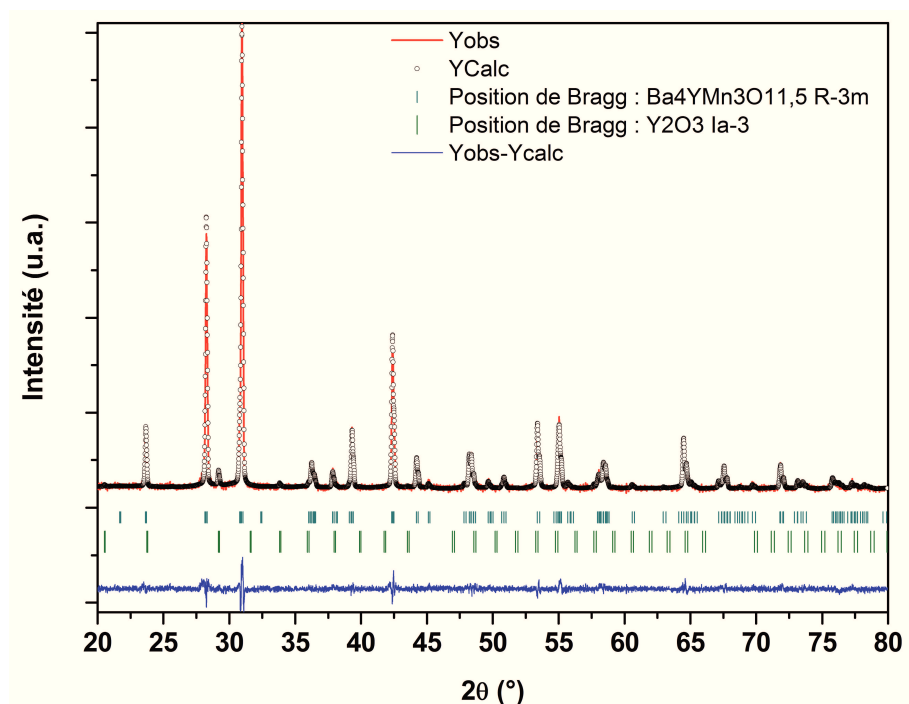


FIGURE 2.21 – Diagramme de diffraction X de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ réalisé par voie solide, modélisé avec la phase secondaire Y_2O_3 avec comme groupe d'espace $Ia\bar{3}$.

La différence entre ces deux échantillons réside dans la dispersion des cations chélatés dans la matrice polymère. On constate que plus cette dispersion est importante et plus le pourcentage de phase secondaire est important, il va de 0,4 % pour l'échantillon 1 : 1 à 2,8 % pour le composé 2 : 2.

Cependant, le taux de phase secondaire, ainsi que la nature de ces diverses phases en présence ne permettent pas, à eux seuls d'expliquer la différence entre les valeurs du paramètre c .

Plusieurs équipes travaillant sur des composés similaires (pérovskite hexagonale 12R) obtiennent également des phases secondaires. Par exemple Antonio F. Fuentes *et al.* ont obtenu une phase parasite de CeO_2 en synthétisant $Ba_4CeMn_3O_{12}$ et Pr_6O_{11} en synthétisant $Ba_4PrMn_3O_{12}$ par voie solide [126]. De façon plus générale, on pourrait supposer que dans ces conditions de synthèse et de recuit, les composés du type $ABB'O$ présentent généralement des phases secondaires de formule générale : BO .

2.4.2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les densités relatives des divers échantillons ont été calculées en faisant le rapport des masses volumiques théoriques et des masses volumiques expérimentales. Ces premières ont été déduites, en utilisant les volumes de maille, obtenus par modélisation des diagrammes

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

de rayons X, et la relation suivante :

$$\rho = \frac{Z.M}{N_A.V_{Maille}} \quad (2.30)$$

où Z correspond au nombre d'atomes par maille (3 dans le cas de $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5 \pm \delta}$), M la masse molaire du matériau considéré ($987,0165 \text{ g.mol}^{-1}$), N_A le nombre d'Avogadro et V_{Maille} le volume d'une maille.

Les différentes densités calculées ont été reportées dans le tableau 2.1. Le composé réalisé par voie solide, est celui qui présente la meilleure densité relative, à savoir 87 %, les autres composés, présentent tous des densités ≤ 80 %. Ces résultats semblent surprenant car les particules mises en jeux, dans le cas des synthèses par voie liquide, sont de tailles inférieures à celles, issus de la voie solide, ce qui théoriquement devrait faciliter le frittage et donc augmenter la densité. Il est donc probable, que les particules de tailles nanométriques (issues des voies liquides) se soient regroupées, pour former des agrégats, ce qui diminuerait donc fortement la vitesse de densification et conduirait à des composés peu denses. La présence de phase secondaire peut également modifier les mécanismes de frittage, car si le composé devient liquide, il peut jouer le rôle d'agent de frittage et permettre aux grains de mieux s'organiser, ce qui augmenterait alors la vitesse de densification. Mais cette hypothèse semble peu vraisemblable car Y_2O_3 à un point de fusion à ≈ 2400 °C.

Tous les composés ont été observés par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) (figure 2.2), afin de pouvoir comparer et analyser les morphologies en présence. Les différentes images présentées montrent clairement que le frittage de tous les échantillons n'est pas optimum, car de nombreuses porosités ouvertes et fermées sont observables sur ces images.

Afin de simplifier la comparaison des différentes voies de synthèses, ces divers échantillons seront divisés en deux groupes : un premier, concernant les voies sèches et un second qui traitera des composés réalisés par voie liquide.

Le composé réalisé par voie solide (image (a)) présente des grains de petites tailles mais fortement liés entre eux, ce qui est en accord avec les valeurs de densités calculées précédemment. Cependant, la voie solide est la voie qui conduit théoriquement aux plus importantes tailles de grains (de 0,5 à 8 μm dans le cas de CCTO [33, 127, 65, 66, 49, 116]). Des mesures complémentaires menées par EDX, ont révélé que les petits grains ronds et blancs (exemple : photographie (a)) correspondaient à la phase secondaire (Y_2O_3).

Le frittage en phase solide se décompose en 3 étapes, tout d'abord la création de « ponts » entre les différents grains, qui n'entraîne pas de densification importante ≤ 65 %, puis la diminution des porosités ouvertes ≤ 92 %, et enfin, l'étape la plus énergétique, l'élimination des porosités fermées. Une fois ces étapes engagées, la coalescence des grains s'effectue par un phénomène de mûrissement d'Ostwald (chemin n° 2 sur la figure 2.22). Dans le cas de la synthèse par voie sèche, les particules en contact sont de tailles plus importantes (de l'ordre du micron) que dans les synthèses par voie liquide. La création des ponts entre les grains nécessite la diffusion de matière de l'intérieur des grains vers les jonctions, et plus les particules sont de tailles importantes plus cette diffusion nécessite de l'énergie. Il est donc probable que l'énergie mise en jeu lors de ce recuit ne soit pas suffisante pour amorcer la coalescence des grains, ce qui explique la taille réduite des grains,

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

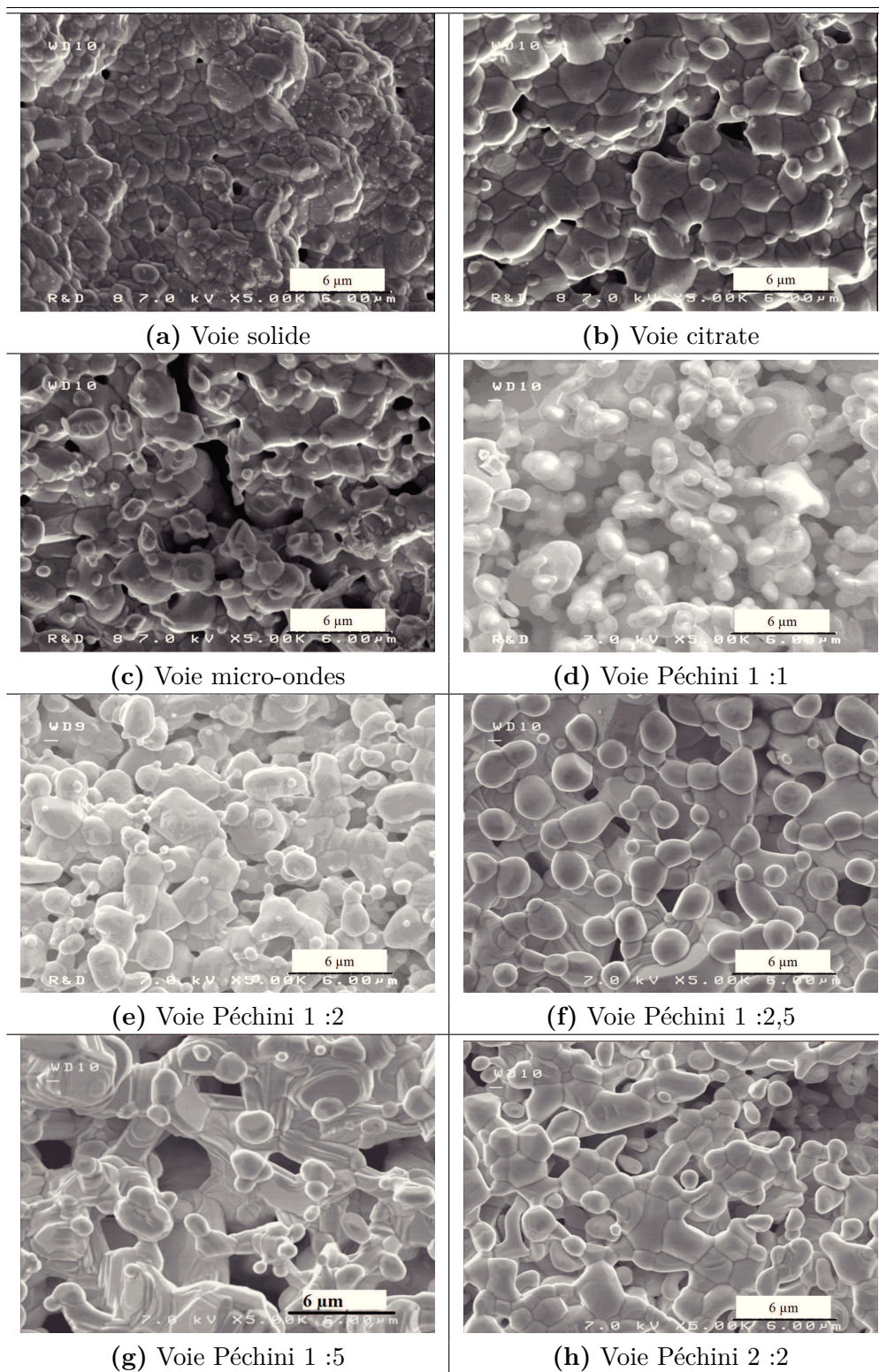


TABLE 2.2 – Photographies de microscopie électronique à balayage issues des différents échantillons synthétisés (grossissement : 5 000 X).

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

l'absence de porosité ouverte, et les faibles porosités fermées, observées sur la photographie (a).

Le deuxième composé réalisé par voie sèche est celui synthétisé par la méthode micro-ondes. La photographie (c) montre des porosités ouvertes, ainsi que de nombreux grains de tailles $\leq 1 \mu\text{m}$, ce qui est également en accord avec la densité calculée précédemment. Ceci peut être expliqué par un manque d'énergie apportée lors du recuit dans le four micro-ondes, et donc un frittage « bridé » lors de la première étape : la création des ponts. Cependant les grains visibles sur l'image sont plus gros dans le cas du recuit dans le four micro-ondes que ceux recuits directement dans le four à moufle. Il est donc probable que le mécanisme de frittage ne soit pas le même pour ces deux voies de synthèses. En effet, il existe deux chemins de frittage différents (Figure 2.22) : le premier détaillé plus haut en 3 étapes et le second qui consiste en une croissance rapide des grains (mûrissement d'Ostwald, chemin 1), avant tout autre phénomène de rapprochement des grains et de densification. Cette seconde voie ne peut pas mener à un composé dense, car du point de vue cinétique, la vitesse de densification diminue très vite lorsque la taille des grains augmente [128]. De plus, contrairement aux résultats de Hongtao *et al.* sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ la taille des grains obtenue par cette voie de synthèse est très faible ($1,1 \mu\text{m}$) [121]. Ceci peut être expliqué par le fait que la synthèse de CCTO nécessite une température de recuit moins élevée ($\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) que $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$ ($\approx 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) et que la puissance du four micro-ondes utilisé par Hongtao *et al.* était de 1600 W [121]. Donc la puissance de 1200 W développée par notre four micro-ondes lors de cette synthèse est bien insuffisante pour mener à terme toutes les étapes du frittage. La cinétique du four micro-ondes a sans doute favorisé ce type de frittage, ce qui expliquerait la faible densité du composé réalisé par la voie micro-ondes.

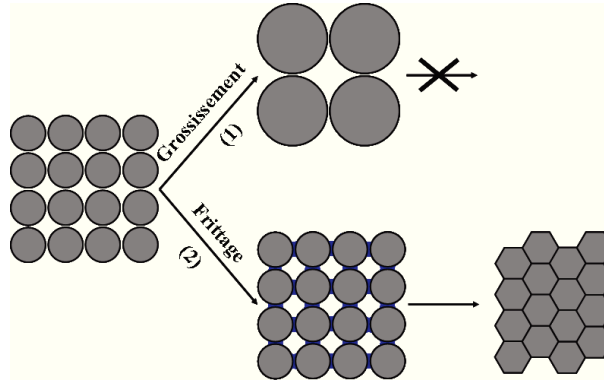


FIGURE 2.22 – Schématisation des différentes évolutions morphologiques d'un système dispersé suite à un traitement thermique.

La deuxième partie de l'étude a visé à analyser l'influence de la synthèse par voie liquide sur la morphologie de $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$. Les phénomènes de frittage, lors de ce type de synthèse sont différents de ceux par voie solide. Les particules mises en jeu lors du recuit sont de taille nettement moins importantes (de l'ordre du nanomètre), ce qui nécessite moins d'énergie pour pouvoir accomplir une bonne densification et une croissance homogène des grains. Ce qui explique qu'avec le même cycle thermique que pour la voie

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

solide, la photographie (b) montre peu de porosités ouvertes, fermées et des grains de taille plus importante ($\approx 2 \mu\text{m}$).

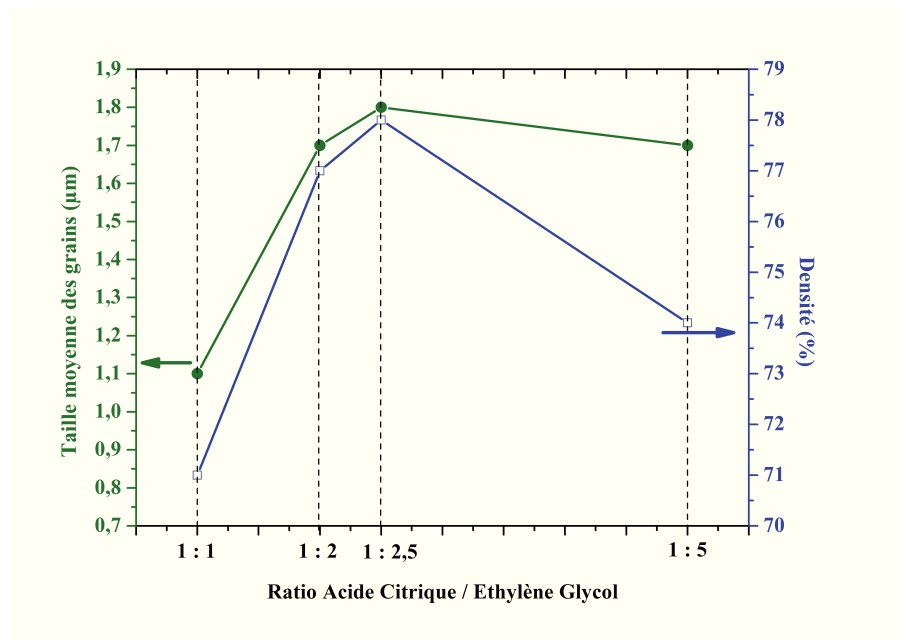


FIGURE 2.23 – Evolution de la densité et de la taille des grains, des différents échantillons réalisés par la voie Péchini, en fonction du taux d'éthylène glycol.

Les synthèses réalisées par la voie Péchini montrent les mêmes informations, tout d'abord la présence de grains de tailles très variées (plus grande disparité de la taille des grains est obtenue pour la synthèse par voie Péchini 1 : 2,5) mais également la présence de nombreuses porosités ouvertes et fermées expliquant les faibles valeurs de densité obtenues pour ces échantillons. Bien que la poudre de calcination obtenue pour ces synthèses soit de taille nanométrique il semblerait que l'énergie générée par le four lors des deux recuits successifs ne permettent pas à ces échantillons de mener à terme toutes les étapes du frittage ce qui pourrait alors expliquer la notable différence de densité entre les échantillons réalisés par cette méthode de synthèse (71 % 1 : 1 et 79 % 1 : 2,5). La modification du taux d'éthylène glycol lors de la réalisation du gel engendre donc d'importantes modifications micro-structurales. La taille moyenne des grains, ainsi que la densité des différents échantillons sont directement liées au rapport acide citrique / éthylène glycol. La figure 2.23 met en évidence un optimum (pour ces cycles thermiques) pour un taux de 1 : 2,5, mais aucune théorie ne permet de l'expliquer à l'heure actuelle.

2.4.3 Les propriétés diélectriques

Les figures 2.24 et 2.25 montrent l'évolution de la permittivité et la tangente de perte en fonction de la fréquence pour tous les échantillons synthétisés. Sur chaque graphique, les points correspondent aux valeurs expérimentales alors que les lignes continues représentent la modélisation par le modèle de Cole-Cole. Tous les composés synthétisés présentent de

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

fortes valeurs de permittivités, malgré les faibles valeurs de densité ; mais en contre partie, les différentes valeurs de $\tan \delta$ sont élevées.

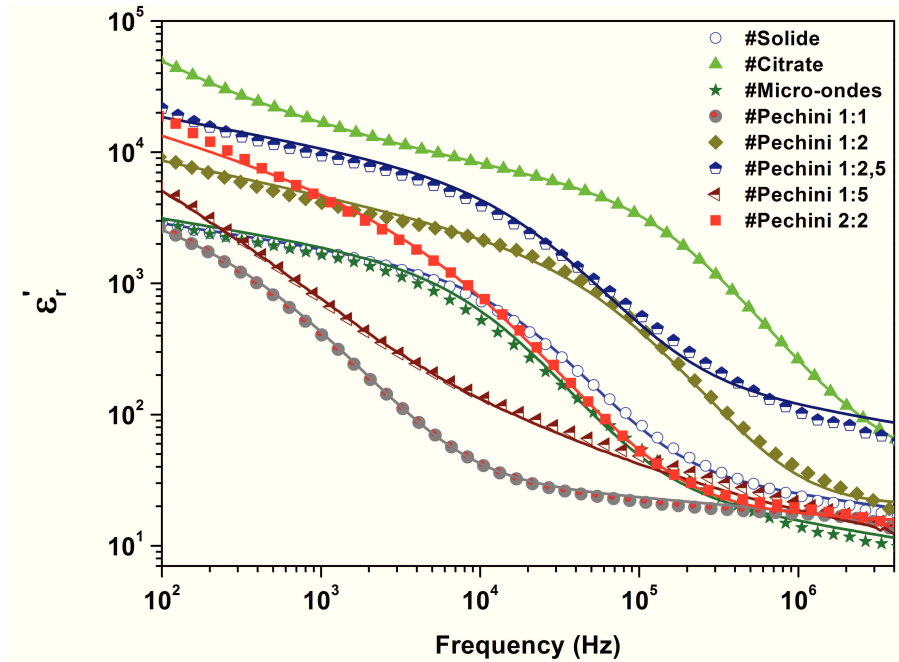


FIGURE 2.24 – Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence pour les différents composés synthétisés.

L'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence (figure 2.24), de chaque échantillon, décroît lorsque la fréquence augmente. Chaque courbe présente un plateau à basse fréquence (plus ou moins important en fonction de la voie de synthèse), suivi par une chute de la permittivité avec une faible pente. Le composé qui présente la meilleure permittivité ($\approx 20\,000$ à 1 kHz et 25 °C), ainsi que la meilleure stabilité en fréquence est celui réalisé par la voie citrate. La permittivité des autres composés chute à plus basses fréquences.

De plus on observe que l'évolution des courbes de permittivité suit la taille des grains, c'est-à-dire que les permittivités les plus hautes sont obtenues pour les synthèses qui engendrent des composés avec les plus grosses tailles de grains moyens. De la même manière, le composé qui présente la plus faible taille de grain (Péchine 1 : 1), présente également la plus faible permittivité. Les composés réalisés par les voies Péchine 1 : 1 et micro-ondes possèdent les mêmes tailles de grains, cependant la densité du second, étant plus importante, permet d'expliquer la différence entre les deux valeurs de permittivités. Ces résultats sont en accord avec la littérature ainsi qu'avec les prédictions du modèle IBLC [118]. Cependant, l'effet des différentes phases secondaires sur les valeurs de permittivité n'est pas encore clairement établi.

Tous les composés présentent des valeurs de $\tan \delta$ comprises entre 1 et 10 %, et toutes les courbes possèdent la même allure générale. Les $\tan \delta$ affichent un maximum à basse fréquence, elles passent ensuite par un minimum avant de former « un pic » aux plus

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

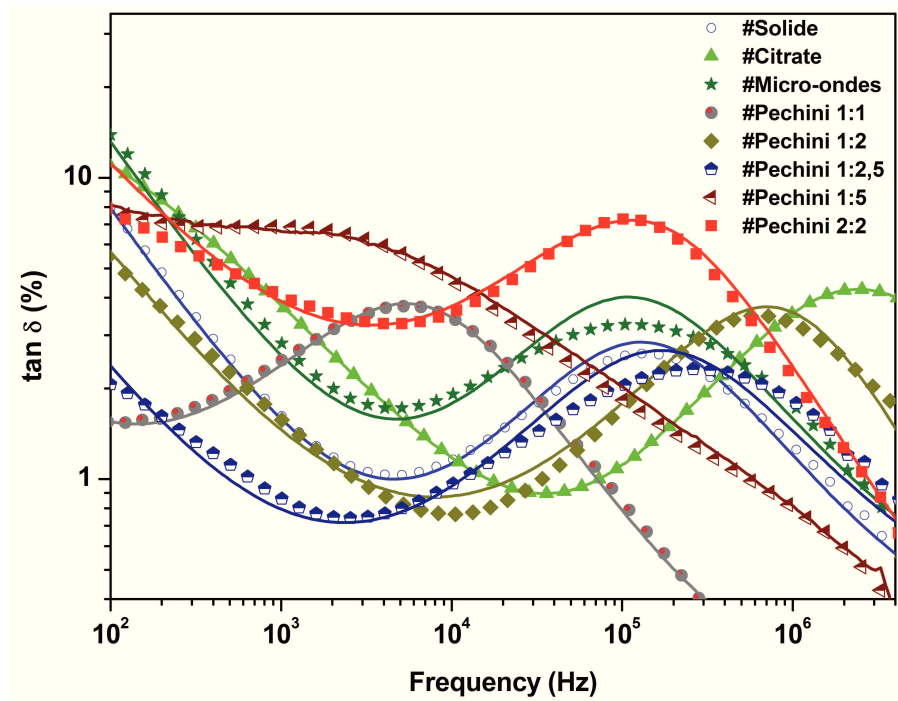


FIGURE 2.25 – Evolution de la tangente de perte en fonction de la fréquence pour les différents composés synthétisés.

hautes fréquences. La différence la plus observable est la position de ce pic, qui se déplace en fréquence en fonction de la voie de synthèse étudiée. Cette valeur maximale de $\tan \delta$ se produit à une certaine fréquence (fréquence de relaxation f_0), lorsque la valeur de ϵ'_r est faible, c'est-à-dire lorsque l'énergie stockée est minimum. Ces courbes peuvent s'interpréter comme ayant un comportement relaxeur, avec théoriquement deux pics distincts, qui peuvent être attribués aux joints de grains et aux grains. Ces phénomènes sont probablement dus à des relaxation de type Maxwell-Wagner où la polarisation interfaciale a lieu à l'interface entre les grains et les joints de grains. Le composé qui possède la plus haute permittivité, le composé réalisé par voie citrate modifiée (donc la plus grande taille de grain) possède un pic de $\tan \delta$ à ≈ 3 MHz. Ce pic de tangente de perte est directement associable à la chute brutale de la permittivité observée en fonction de la fréquence qui évolue conjointement à la taille des grains de la céramique.

Les composés qui possèdent les $\tan \delta$ les plus faibles, sont les composés réalisés par la voie Pechini 1 : 2,5 et la voie citrate.

Les digrammes de Nyquist, de chaque échantillon, sont représentés sur la figure 2.26. Il permet de bien différencier les divers contributions présentes au sein de chaque échantillon [129, 104]. Théoriquement trois contributions devraient être observées (grains, joints de grains et interfaces), mais la gamme de fréquence utilisée lors des mesures ne permet pas d'observer la contribution associée aux interfaces. Les premiers demi-cercles, aux hautes fréquences, peuvent être attribués aux grains (résistivité faible, en accord avec le modèle IBLC, décrivant des grains semi-conducteurs), alors que les seconds, aux basses fréquences

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

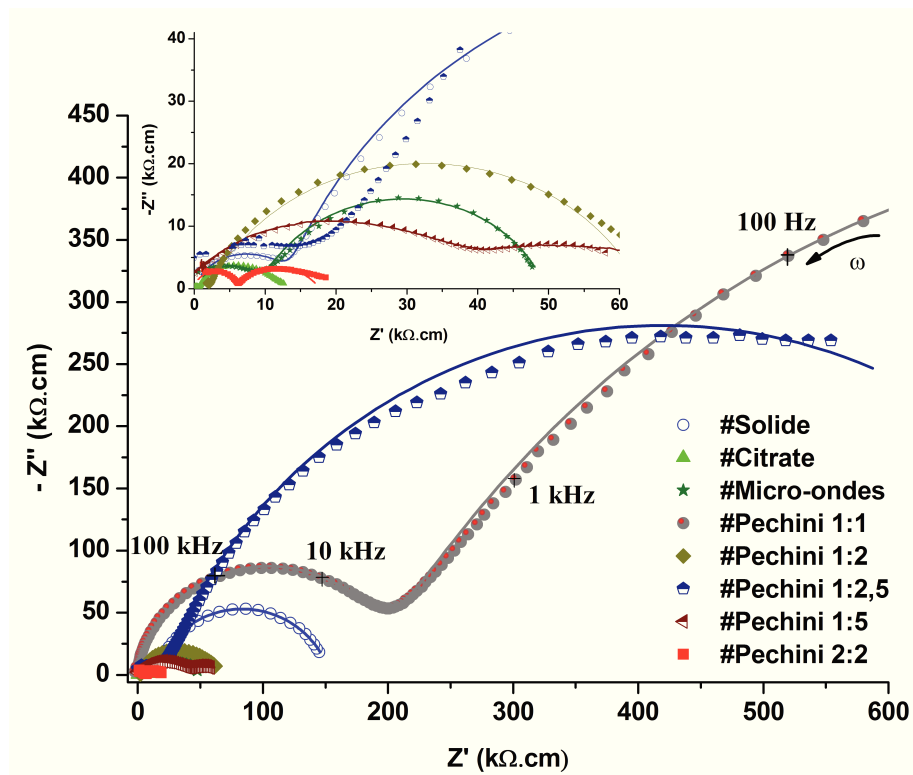


FIGURE 2.26 – Diagrammes de Nyquist expérimentaux (points) et calculés (lignes) des différents composés synthétisés.

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

correspondent à la réponse du joint de grains (valeur de résistivité beaucoup plus élevée). La modélisation de ces différentes courbes par le modèle de Cole-Cole, permet de remonter aux valeurs de résistivité du grain et du joint de grains pour chaque échantillon, ces valeurs ont été reportées dans le tableau 2.3.

| Voie de synthèse | Résistivité du grain ($k\Omega\text{cm}$) | Résistivité du joint de grains ($k\Omega\text{cm}$) | Taille de grain moyenne |
|------------------|---|---|--|
| Solide | 7,40 | 43 | 0,3 - 2,9 μm 1,4 μm |
| Citrate | 0,62 | 11 | 0,4 - 3,7 μm 1,9 μm |
| Micro-ondes | 9,50 | 39,50 | 0,4 - 2,9 μm 1,1 μm |
| Péchini 1 : 1 | 190 | 1 400 | 0,8 - 5,2 μm 1,1 μm |
| Péchini 1 : 2 | 2,09 | 61 | 0,4 - 3,2 μm 1,7 μm |
| Péchini 1 : 2,5 | 20 | 800 | 0,8 - 6,5 μm 1,8 μm |
| Péchini 1 : 5 | 42,50 | 25 | 0,8 - 4,4 μm 1,7 μm |
| Péchini 2 : 2 | 5,90 | 11,80 | 0,5 - 4,0 μm 1,8 μm |

TABLE 2.3 – Paramètres issus de l’affinement des diagrammes de Nyquist par le modèle de Cole-Cole.

Nous observons que plus la résistivité du grain est importante et plus la permittivité est faible, observation qui permet de supposer que la forte permittivité associée à ces matériaux soit majoritairement due au phénomène IBLC. Le composé qui présente la résistivité de grain la plus faible est le composé réalisé par voie citrate modifiée $R_g = 620 \Omega\text{cm}$, c’est également le composé qui possède la plus haute permittivité, alors que le composé qui présente la plus faible permittivité possède une résistivité de grain de $190\,000 \Omega\text{cm}$.

L’évolution de la permittivité en fonction de la résistivité du grain est en parfait accord avec le modèle IBLC décrivant des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants.

2.4.4 Effet de l’atmosphère de recuit

Au vu des résultats précédent, il semblerait que la voie de synthèse la plus adaptée pour ce type d’échantillon soit la voie de synthèse dite : citrate modifiée [119]. Afin d’optimiser au mieux les propriétés de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, nous avons voulu voir l’effet de la nature de l’atmosphère de recuit sur les propriétés diélectriques de ce composé.

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

a) Présentation

Pour cette étude, une synthèse par voie citrate modifiée fût réalisée, le gel obtenu a ensuite été calciné durant 20 heures à 500 °C. La poudre ainsi réalisée, a été divisée en trois parts égales, chaque part ayant subi un recuit (1400 °C durant 30 heures) avec une atmosphère différente. La première atmosphère est oxydante (O_2 pur à 100 ml/min), la seconde est réductrice (N_2 pur à 100 ml/min), et la troisième est l'air.

b) Structure des différents échantillons réalisés

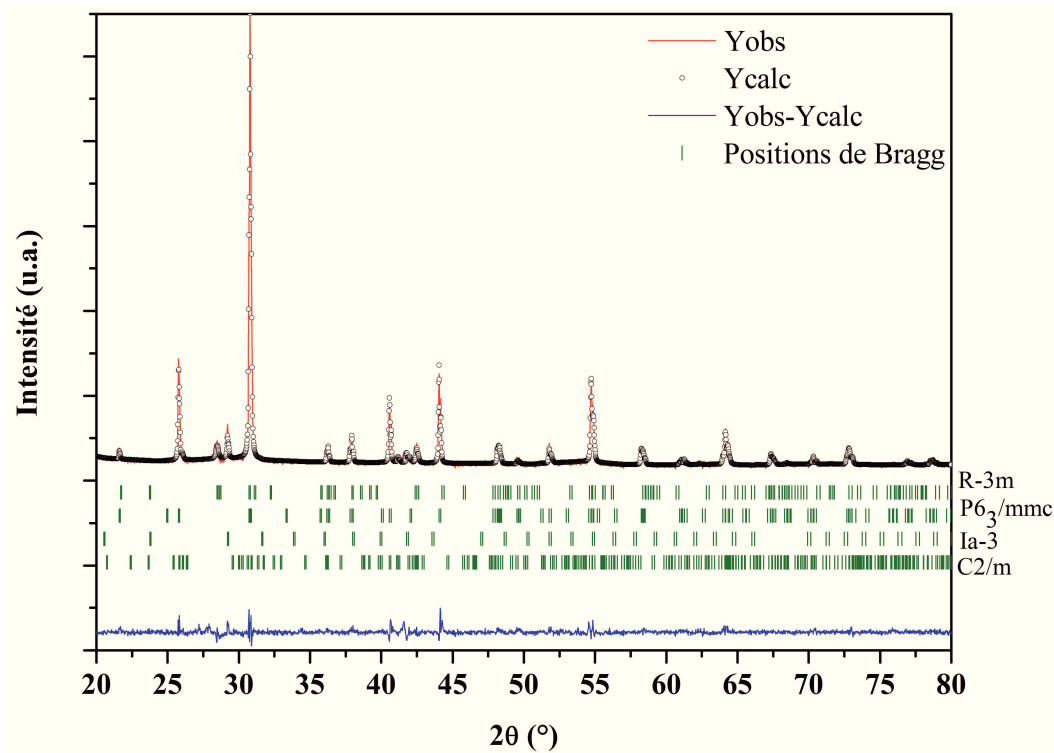


FIGURE 2.27 – Diagramme de diffraction aux rayons X de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$, recuit sous N_2 .

Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant à $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ recuit sous flux de N_2 est présenté figure 2.27. Cette poudre est polyphasée, et le fait de diminuer le flux de N_2 de 100 à 50, puis 20 ml/min ne change pas l'allure générale du diagramme. La modélisation de ce diffractogramme a permis de mettre en évidence 4 phases : $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$, $Ba_4Y Mn_3O_{10,7}$: $P6_3/mmc$ et Y_2O_3 avec les groupes d'espace $C2/m$ et $Ia\bar{3}$. L'équipe de Kuang *et al.* a également mis en évidence la présence de $Ba_4Y Mn_3O_{10,7}$ avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$, après un recuit sous atmosphère réductrice, cependant leur synthèse issue d'une voie solide présente uniquement les phases $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ et $Ba_4Y Mn_3O_{10,7}$ [130]. Les paramètres de maille ainsi que les pourcentages massiques de chaque phase sont listés dans le tableau 2.4.

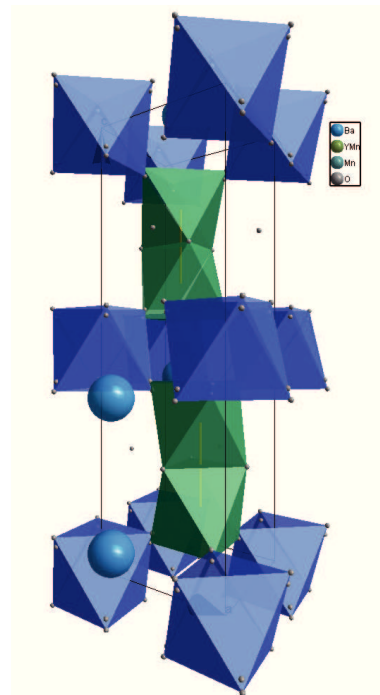
2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

| Composé | $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | $Ba_4YMn_3O_{10,7}$ | Y_2O_3 | |
|---------------------|---|---|--|-----------------------------|
| Groupe d'espace | $R\bar{3}m$ | $P6_3/mmc$ | $C2/m$ | $Ia\bar{3}$ |
| Paramètre de maille | $a = 5,8061(2) \text{ \AA}$ $c = 27,99(0) \text{ \AA}$ | $a = 5,8011(1) \text{ \AA}$ $c = 14,25(8) \text{ \AA}$ | $a = 14,025(4) \text{ \AA}$ $b = 3,906(1) \text{ \AA}$ $c = 8,69(7) \text{ \AA}$ | $a = 10,580(1) \text{ \AA}$ |
| % massique | 30 % | 42 % | 18 % | 11 % |

TABLE 2.4 – Paramètres de mailles des différentes phases mise en évidence lors du recuit de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ sous atmosphère réductrice.

La modélisation de ce diffractogramme, issu d'une synthèse par voie citrate modifiée, montre que la présence d'un flux réducteur permet de former seulement 30 % de la phase de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, la phase majoritaire obtenue est un polytype de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, il s'agit de $Ba_4YMn_3O_{10,7}$.

Cette pérovskite hexagonale, polytype composé de 6 niveaux d'empilements (6H), cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Cette structure (figure de droite : Projection de la structure de $Ba_4YMn_3O_{10,7}$ selon $[1-20]$) peut être décrite comme un empilement le long de l'axe c , de 2 couches $[BaO_{2,87}]$ liées par les sommets (c) et d'une couche de $[BaO_{2,33}]$, liée par les faces (h), cet empilement peut donc être simplement décrit selon la séquence d'empilement $(cch)_2$. Kuang *et al.* expliquent que les lacunes d'oxygène, présentent dans ce composé, se situent, tout comme pour $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, préférentiellement dans les couches hexagonales plutôt que dans les couches cubiques [130]. La couche h - $BaO_{2,33}$ transforme les deux-tiers des faces liées du dimères octaédrique Mn_2O_9 en liaison par les « bords » d'une unité pyramidale Mn_2O_9 , ces couches sont ensuite liées à des octaèdres isolés de YO_6 .



La figure 2.28 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, recuit sous flux d'air et sous flux d'oxygène pur. Le composé recuit sous oxygène, présente 5 % de phase secondaire : Y_2O_3 (noté *), alors que le composé recuit sous air est parfaitement monophasé. Les différents paramètres de maille de ces deux composés sont listés dans le tableau 2.5.

Les paramètres de maille a ne varie pas beaucoup, avec la nature du flux, ils passent de 5,7909 Å pour le composé recuit sous air à 5,8061 Å pour le composé recuit sous flux de N_2 . Cependant les paramètres c , varient considérablement en fonction de la nature du

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

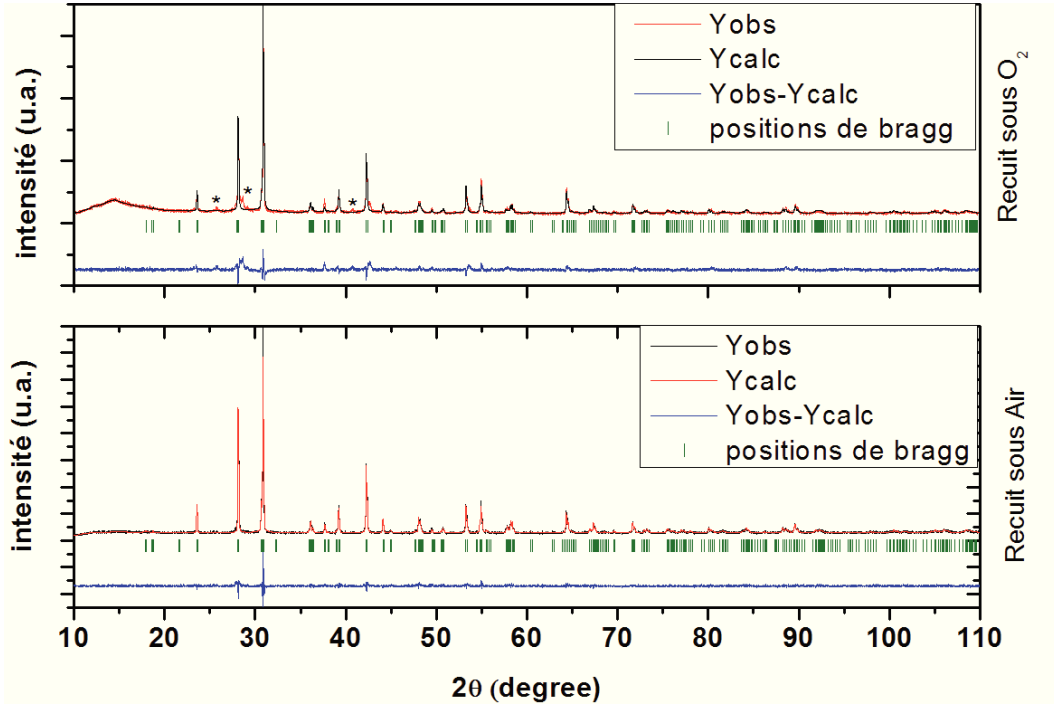


FIGURE 2.28 – Diagrammes de diffraction aux rayons X de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, recuit sous O_2 et sous air (* : phase secondaire de Y_2O_3).

flux, ils vont de 27,99 à 28,683 Å pour les composés recuits sous flux réducteur et sous flux d'oxygène. Ces différences significatives s'expliquent très bien par le nombre de lacune d'oxygène, le composé recuit sous N_2 présente de nombreuses lacunes, ce qui explique d'une part la présence de nombreuses phases secondaires et d'autre part la faible valeur du paramètre c . Le composé recuit sous air possède également quelques lacunes d'oxygène, mais leur nombre est trop limité pour pouvoir engager la formation de phase secondaire, cependant ces lacunes expliquent également la valeur du paramètre c .

| Recuit sous Air | | Recuit sous Oxygène | |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| Composé | $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ | Y_2O_3 |
| Groupe d'espace | $R\bar{3}m$ | $R\bar{3}m$ | C2/m |
| Paramètre de maille | $a = 5,7909(0)$ Å | $a = 5,792(0)$ Å | $a = 14,100(8)$ Å |
| | $c = 28,679(9)$ Å | $c = 28,683(2)$ Å | $b = 3,924(5)$ Å |
| % massique | 100 % | 95 % | $c = 8,71(2)$ Å |

TABLE 2.5 – Paramètres de maille de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ recuit sous air et sous oxygène, issus des affinements des diagrammes de rayons X, mesurés à température ambiante.

c) Propriétés diélectriques

Parmi les composés réalisés, seul celui recuit sous flux de N_2 , n'a pas pu être analysé par spectroscopie d'impédance, sans doute à cause des nombreuses phases, présentes en plus de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Les courbes 2.29, 2.30 et 2.31, montrent les différents résultats d'impédance complexe de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ recuit sous air et sous oxygène. Sur chacune de ces courbes, les points correspondent aux résultats expérimentaux alors que les lignes continues représentent la modélisation par le modèle de Cole-Cole [106, 107].

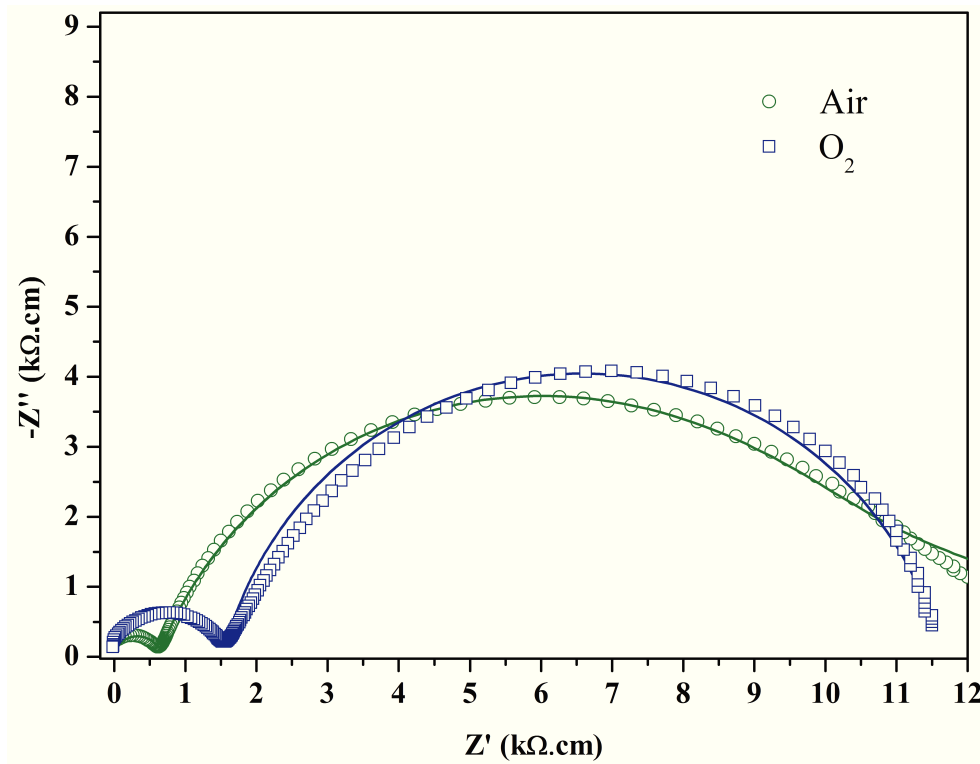


FIGURE 2.29 – Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance complexe de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ recuit sous air et sous oxygène, mesures effectuées à température ambiante.

Les courbes présentées sur la figure 2.29, montrent deux demi-cercles, correspondant à la réponse des grains et des joints de grains. La modélisation de ces courbes, par le modèle de Cole-Cole, nous a permis de remonter aux résistivités et aux capacités de ces deux contributions. On constate tout d'abord que la résistivité des grains du composé recuit sous air, est de $620 \Omega\text{cm}$, elle est inférieure à celle du composé recuit sous oxygène ($1\,500 \Omega\text{cm}$). Cette différence peut s'expliquer par la présence de lacunes dans le composé recuit sous air, car ces lacunes pourraient engendrer l'apparition de charges libres mobiles, ce qui expliquerait la différence de conductivité entre ces deux composés (confère figure 2.30). On constate ensuite que les résistivité des joints de grains, sont sensiblement identiques entre les deux échantillons, $10,8 \text{ k}\Omega\text{cm}$ et $10,2 \text{ k}\Omega\text{cm}$, pour les composés recuits sous air et sous oxygène. Ces résultats nous invitent à penser que seules les parties « cristallisées »

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

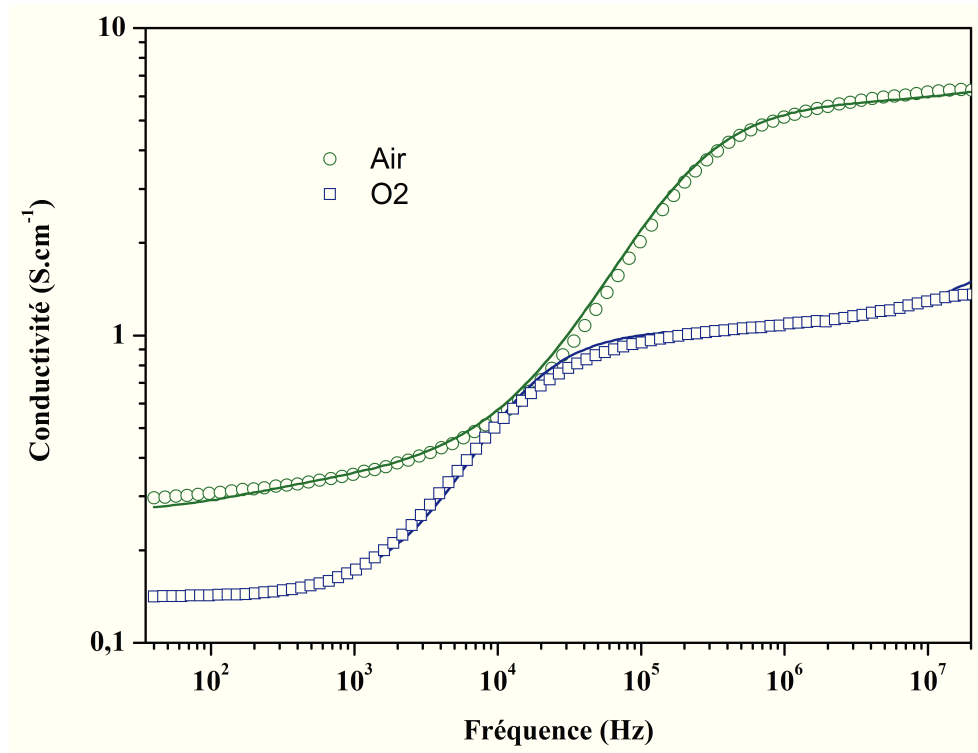


FIGURE 2.30 – Évolution de la conductivité en fonction de la fréquence, de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ recuit sous air et sous oxygène, mesures effectuées à température ambiante.

de ces composés, en l'occurrence les grains, ont été affectées par la nature du flux durant le recuit.

L'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence de ces deux échantillons, est présentée figure 2.31, ces échantillons sont issus de la même synthèse ainsi que de la même calcination, seule l'étape de recuit était différente. Pourtant les courbes de permittivité présentent des allures et des valeurs bien différentes. Le composé recuit sous air affiche une permittivité de 100 000 à 40 Hz, cette permittivité diminue lentement lorsque la fréquence augmente jusqu'à 100 kHz, puis elle chute brutalement à ≈ 50 à 10 MHz. Le composé recuit sous oxygène montre une permittivité inférieure à celle du composé recuit sous air, sur tout le domaine de fréquence. Il possède une permittivité de 2 500 à 40 Hz, qui chute brutalement dès 10 kHz, pour finir à ≈ 20 à 10 MHz.

Ces résultats nous confirment que ces matériaux possèdent une permittivité, majoritairement gouvernée par le modèle IBLC. Et le fait de constater une permittivité optimisée, lorsque les grains du composé recuit sous air sont moins résistifs que les grains du composé recuit sous oxygène, nous permet de dire que la conductivité des grains joue un rôle primordial dans les propriétés de ces céramiques oxydes.

2.4. COMPARAISON DES MATÉRIAUX ISSUS DES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE

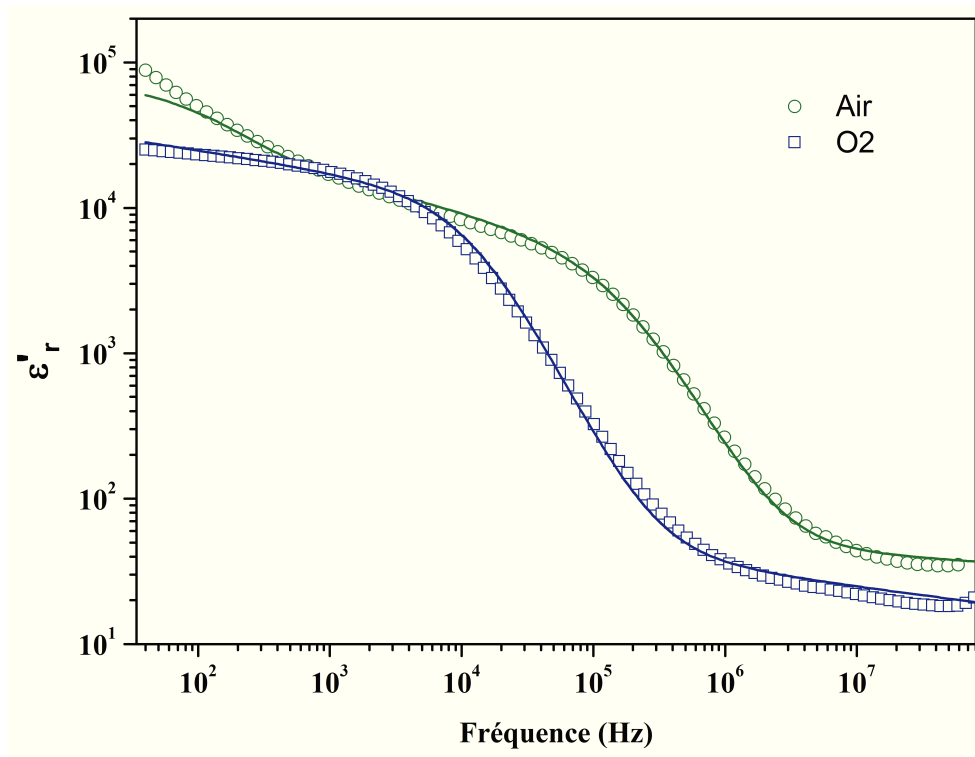


FIGURE 2.31 – Évolution de la permittivité (ϵ'_r) en fonction de la fréquence, de $Ba_4YMn_3O_{11.5\pm\delta}$ recuit sous air et sous oxygène, mesures effectuées à température ambiante.

2.4.5 Conclusion

Les différentes voies de synthèse abordées dans ce paragraphe modifient nettement la micro-structure des échantillons. Parmi ces méthodes, une seule permet l'obtention de composé monophasé, il s'agit de la voie de synthèse dite citrate modifiée, ce qui en fait une voie de synthèse privilégiée pour concevoir ce type de matériaux [119]. De plus cette technique permet d'obtenir la meilleure taille de grain, permettant ainsi à ce composé d'avoir la meilleure permittivité sur tout le domaine de fréquence étudié. La tangente de perte est minimisée puisqu'elle est inférieure à 3 entre 1 kHz et 1 MHz. Cette voie de synthèse, couplée à un recuit sous air, permet donc d'obtenir en plus d'une densité et d'une taille de grain optimal, des résistivités de grains faibles, favorisant alors les propriétés diélectriques de ces matériaux, majoritairement gouvernés par l'effet IBLC [131].

Étant donnée la facilité que procure les voies citrates pour synthétiser des compositions homogènes et précises (possibilité de substitution très précise confère Chapitre IV), cette voie de synthèse a été utilisée pour concevoir tous les composés, présentés dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre 3

Structure et microstructure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$

3.1 Présentation générale de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$

Les matériaux présentant de fortes permittivités diélectriques, avec peu de dépendance en fréquence et en température, ont toujours suscité un grand engouement dans la communauté scientifique, principalement à cause de la forte demande industrielle. Historiquement les recherches se sont tout d'abord orientées vers des matériaux ferroélectriques à base de $BaTiO_3$, comme $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ [2, 3, 4, 5, 6] ou $BaTi_{(1-x)}Zr_xO_3$ [132], puis vers des matériaux non ferroélectriques, comme par exemple les composés du type : $AFe_{1/3}B_{2/3}O_3$ (avec A : Ba, Sr, Ca et B : Nb, Ta, Sb) [133] ou encore $La_{0.67}Li_{0.25}Ti_{0.75}Al_{0.25}O_3$ [134].

Parmi ces nouvelles compositions, seul $La_{0.67}Li_{0.25}Ti_{0.75}Al_{0.25}O_3$ semblerait posséder une forte permittivité, engendrée par un mécanisme IBLC. Jusque là, l'unique mention d'un effet IBLC dans des manganites a été faite pour des pérovskites cubiques du type : $Ca_{(1-x)}La_xMnO_3$ (avec $x \leq 0,03$) en film mince [17].

A l'heure actuelle, la majorité des matériaux présentant des permittivités dites « colossales », avec peu de dépendance en température et en fréquence, sont des céramiques oxydes, de la famille des pérovskites. Parmi ces matériaux, le titanate de calcium et de cuivre ($CaCu_3Ti_4O_{12}$) a été le premier matériau non ferroélectrique à montrer une réponse diélectrique colossale. Suite à cette découverte, de multiples pérovskites cubiques, avec de nouvelles combinaisons de cations ont été synthétisées dans le but d'obtenir de meilleures propriétés, on trouve par exemple $CaCu_3Mn_4O_{12}$ [135], ou encore $ACu_4Ru_4O_{12}$ avec A = Ca, Na, La, Sr, Nd [136, 35]. Mais plus récemment, une autre famille de manganites, celle-ci étant une pérovskite hexagonale, a montré une forte permittivité, relativement stable en fréquence et en température, il s'agit de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ [18].

La première partie de ce chapitre sera principalement consacrée à la structure et microstructure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, alors que la deuxième partie traitera des différentes propriétés électriques et magnétiques de ce composé synthétisé par voie citrate modifiée.

3.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DE $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ SYNTHÉTISÉ PAR VOIE CITRATE MODIFIÉE

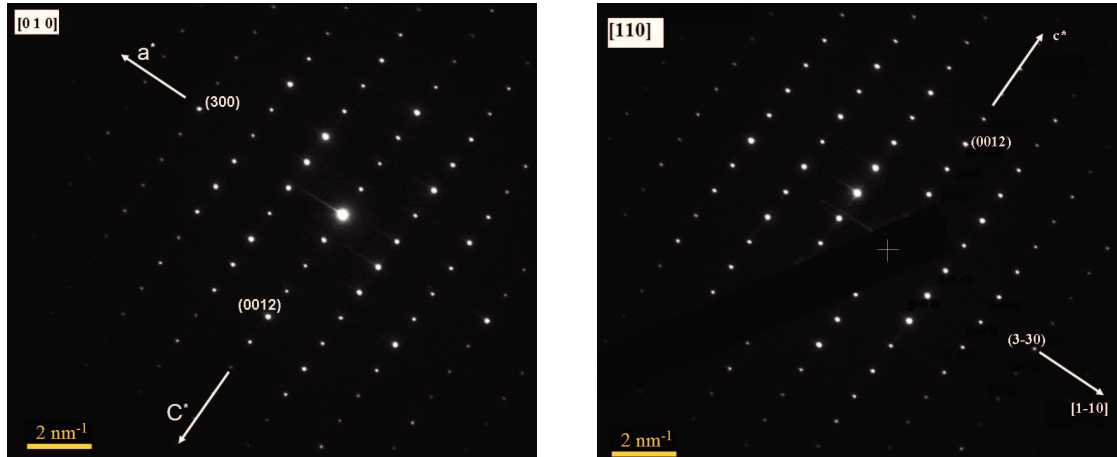


FIGURE 3.1 – Clichés de diffraction électroniques de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ selon $[010]$ et $[110]$.

3.2 Structure et microstructure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ synthétisé par voie citrate modifiée

$Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ a été synthétisé par la voie de synthèse citrate modifiée, voie qui permet l'obtention d'un composé monophasé avec de bonnes propriétés diélectriques (confère Chapitre II), mais le cycle thermique de recuit a été modifié de manière à obtenir une meilleure densité. Après une étude dilatométrique, il est apparu qu'un palier de 30 heures permettait d'obtenir une densité optimum de 83 % (au lieu de 78 % avec un palier de 20 heures), avec peu de modifications structurales et morphologiques de l'échantillon. Tous les résultats présentés dans ce chapitre sont issus d'une unique synthèse, ayant subi les cycles de calcination et de recuit suivants :

- Calcination : Montée 3 h - Palier 20 h - Descente 3 h : température 500 °C
- Recuit : Montée 8 h - Palier 30 h - Descente 8 h : température 1 400 °C

3.2.1 Diffraction électronique à température ambiante

Les analyses EDS ont montré une composition cationique proche de la composition nominale : $Ba_{4,00\pm0,02}Y_{1\pm0,02}Mn_{3\pm0,02}$. Le taux d'oxygène de ce composé a ensuite été vérifié par des dosages oxydométriques et il conduit à la formule chimique suivante : $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

La figure 3.1 montre des clichés de diffraction électronique de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ selon $[010]$ et $[110]$. Ces clichés nous ont permis de remonter aux paramètres de mailles : $a \approx 5,78$ Å et $c \approx 28,68$ Å. Ils ont également servi à connaître le groupe d'espace, car en respectant la condition : $-h + k + l = 3n$, seuls les groupes d'espace suivants sont possibles : $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R3m$ et $R\bar{3}m$. Afin de confirmer ces premiers paramètres structuraux, des analyses de diffractions aux rayons X et aux neutrons ont été réalisées.

3.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DE $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ SYNTHÉTISÉ PAR VOIE CITRATE MODIFIÉE

3.2.2 Diffraction des rayons X et des neutrons à température ambiante : Affinement combiné

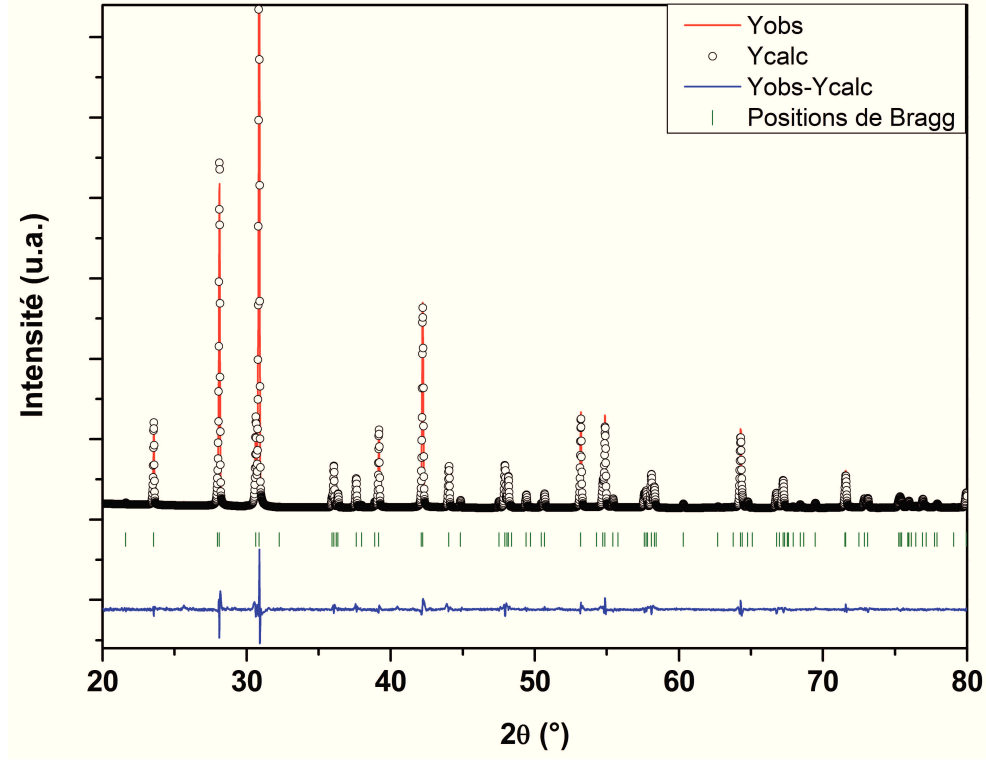


FIGURE 3.2 – Diagramme de diffraction des rayons X de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ réalisé par voie citrate modifiée. Mesures effectuées sur poudre à température ambiante

Les diagrammes de rayons X et de neutrons, mesurés à température ambiante, sont présentés figure 3.2 et 3.3. Suite à différente modélisation en Partern Matching (affinement sans position atomique : Méthode de Le Bail), le groupe d'espace $R\bar{3}m$, a été sélectionné. L'affinement combiné de ces deux diagrammes, réalisé par la méthode Rietveld, a donc été accomplis dans une maille rhomboédrique avec comme groupe d'espace $R\bar{3}m$ (n° 166) et avec les paramètres de mailles déduits précédemment : $a \approx 5,79 \text{ \AA}$ et $c \approx 28,68 \text{ \AA}$.

Cette structure, similaire à celle obtenue par Kuang *et al.* [18], est également identique à celle obtenu par Fuentes *et al.* lorsqu'ils ont synthétisé $Ba_4REMn_3O_{12}$, avec $RE = Ce^{4+}$ et Pr^{4+} [126], ainsi qu'à celle de Créon *et al.* lorsqu'ils ont préparé $Ba_4InMn_3O_{11,5}$ [137]. $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ adopte donc une structure de type pérovskite hexagonale 12R. Cette structure peut être décrite comme un empilement, le long de l'axe c , de couche $[BaO]$, selon la séquence $(cchh)_3$. C'est-à-dire que des groupements trimères Mn_3O_{12} (3 octaèdres MnO_6 reliés par les faces) sont connectés aux sommets d'octaèdre isolés YO_6 . Une représentation de cette structure est présentée sur la figure 3.4.

La figure 3.2, correspondant au diagramme de diffraction rayons X, montre que toutes les raies peuvent être indexées avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Aucune phase secondaire n'est donc présente, contrairement à Kuang *et al.* qui en synthétisant $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ par voie

3.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DE $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ SYNTHÉTISÉ PAR VOIE CITRATE MODIFIÉE

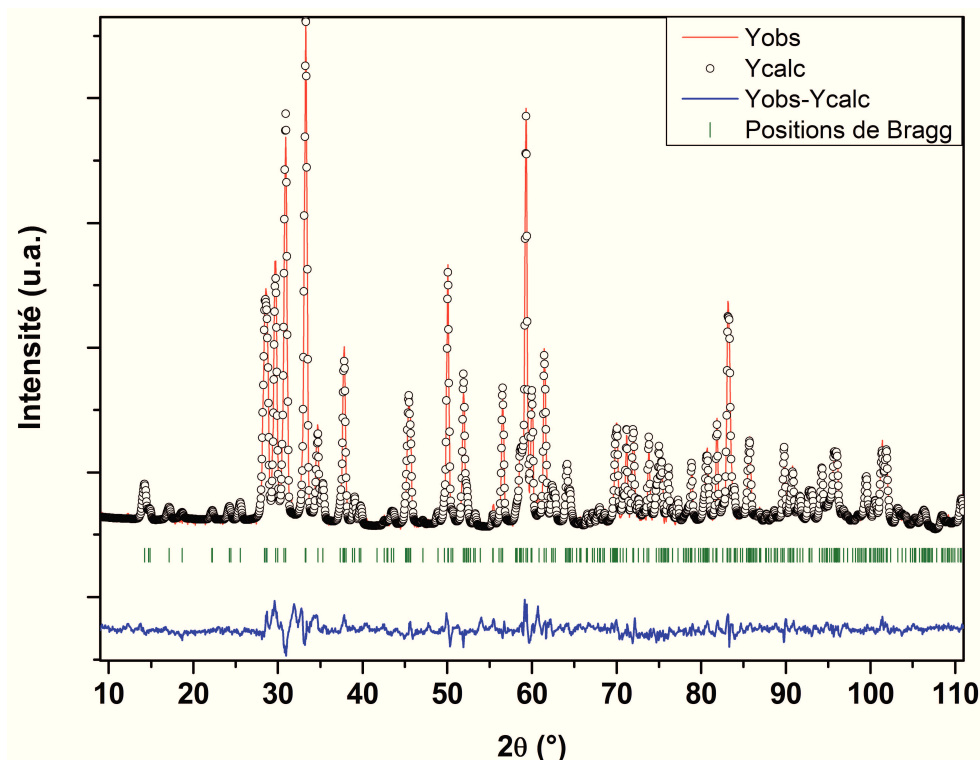


FIGURE 3.3 – Diagramme de diffraction des neutrons de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ réalisé par voie citrate. Mesures effectuées sur poudre à 300 K

solide obtiennent une impureté [18]. On observe également sur ce diagramme, une anomalie structurale sur toutes les raies (00l), se traduisant par un écart entre le profil de raie simulé et le profil de raie expérimental. Ce type d'écart, présent uniquement sur cette série de raies, indique la présence de microdéformations selon l'axe **c**. Ces microdéformations seront mises en évidence dans la partie Microscopie Electronique en Transmission de ce chapitre et détaillées par la suite.

Les différents paramètres structuraux, déduits de l'affinement combiné de ces deux diagrammes, ainsi que les distances entre les différents cations et anions constituant la structure sont listés dans le tableau 3.1.

3.2.3 Paramètres structuraux obtenus par affinement des diagrammes combinés

La stœchiométrie en oxygène, obtenue à partir de l'affinement des diffractogrammes présentés précédemment montre un composé avec de faibles lacunes d'oxygène ($Ba_4YMn_3O_{11,47(6)}$). Alors que l'équipe de Kuang *et al.* obtient un composé légèrement sur-stœchiométrique en oxygène ($Ba_4YMn_3O_{11,59(7)}$). La stœchiométrie en oxygène calculée correspond cependant aux valeurs obtenues par titration ($Ba_4YMn_3O_{11,49}$). Ce taux d'oxygène indique un faible taux de lacune et montre que le manganèse présent dans la structure devrait avoir un degré d'oxydation $\approx +4$.

3.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DE $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ SYNTHÉTISÉ PAR VOIE CITRATE MODIFIÉE

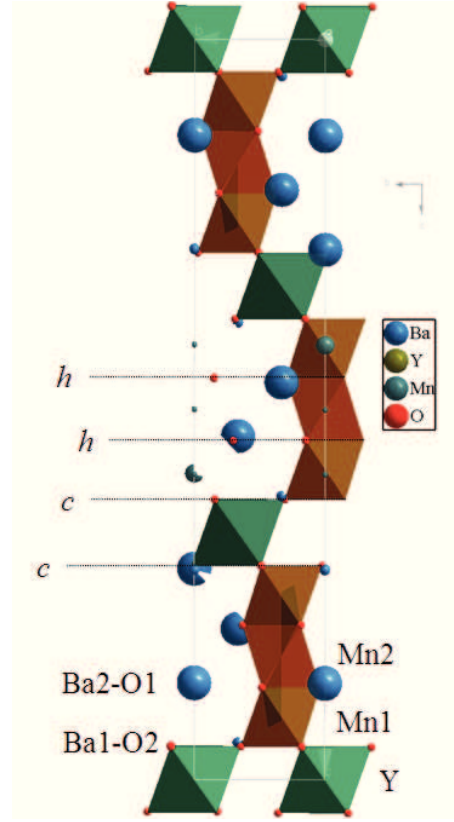


FIGURE 3.4 – Représentation schématique de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ selon $[1 -2 0]$.

Ces affinements, et plus précisément les taux d'occupations des différents oxygènes, révèlent que les lacunes d'oxygène sont situées de façon désordonnées, au niveau des sites O2, ce qui correspond aux couches $c - BaO_3$ plutôt qu'aux couches $h - BaO_3$. Ce qui induit une coordinence inférieure à 6 pour les atomes d'yttrium et de manganèse (Mn1), valeur qui est anormale pour un degré d'oxydation +4 du manganèse [18]. Cependant il est possible qu'une faible partie des atomes de manganèses (Mn1), soit en coordinence IV, donc dans une configuration pyramidale. L'équipe de Créon *et al.* a observé le même phénomène dans $Ba_4InMn_3O_{11,5}$, c'est-à-dire que des lacunes d'oxygènes, proche de In, induisent des coordinences plus faibles des atomes de manganèse dans le trimère Mn_3O_{12} [137]. Après avoir mesuré le moment effectif du manganèse, et en considérant les résultats précédents, Créon *et al.* supposent également qu'une partie du manganèse présent au sein de leur structure soit en configuration tétraédrique [137].

Les valeurs de BVS des atomes de manganèse, présents dans le trimère Mn_3O_{12} sont égaux à 3,7(2) pour Mn1 et 3,8(4) pour Mn2 au lieu de 4,0. Tout comme l'observe l'équipe de Kuang *et al.* la valeur de BVS du manganèse présent au centre du trimère est plus importante que la valeur de BVS du manganèse en extrémité de celui-ci. Ces valeurs sont donc en accord avec un degré d'oxydation +4 pour le manganèse, si les lacunes d'oxygène présentes, proches des octaèdres de manganèse, induisent de plus « faibles liaisons » que les atomes de manganèse présents au centre de ce trimère. De plus la distance de 2,536

3.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DE $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ SYNTHÉTISÉ PAR VOIE CITRATE MODIFIÉE

| Groupe d'espace : $R\bar{3}m$ (N° 166) | | | | T = 300 K | | | |
|--|-------|----------|----------|-----------------------------------|--------------------------|------------|--------|
| Pattern #1 : Diffraction neutronique | | | | Pattern #2 : Diffraction rayons X | | | |
| Facteur de Bragg : 8,47 | | | | Facteur de Bragg : 5,99 | | | |
| Facteur RF : 6,52 | | | | Facteur RF : 11,7 | | | |
| $\chi^2 = 7,94$ | | | | | | | |
| a = 5,7909(0) Å ; c = 28,679(9) Å | | | | V = 832,91(6) Å ³ | | | |
| Atomes | Sites | x | y | z | B_{iso} Å ² | Occupation | BVS* |
| Ba1 | 6c | 0,000 | 0,000 | 0,714(9) | 1,23(3) | 0,88841 | 2,0(6) |
| Ba2 | 6c | 0,000 | 0,000 | 0,128(9) | 1,38(8) | 0,91170 | 2,0(2) |
| Y | 3a | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,08(7) | 0,41802 | 3,7(8) |
| Mn1 | 6c | 0,000 | 0,000 | 0,411(5) | 0,33(8) | 0,86608 | 3,7(2) |
| Mn2 | 3b | 0,000 | 0,000 | 1/2 | 0,61(8) | 0,39098 | 3,8(4) |
| O1 | 18h | 0,491(3) | 0,526(8) | 0,124(7) | 0,71(7) | 2,60026 | 2,0(1) |
| O2 | 18h | 0,491(1) | 0,513(2) | 0,288(4) | 1,04(7) | 2,49728 | 1,9(2) |
| Ba1 - O1 (x3) | | 2,877 | | Y - O2 (x6) | | 2,200 | |
| Ba1 - O2 (x3) | | 2,910 | | Mn1 - O1 (x3) | | 2,002 | |
| Ba1 - O2 (x6) | | 2,890 | | Mn1 - O2 (x3) | | 1,830 | |
| Ba2 - O1 (x6) | | 2,852 | | Mn2 - O1 (x6) | | 1,916 | |
| Ba2 - O1 (x3) | | 2,956 | | Mn1 - Mn2 | | 2,536 | |
| Ba2 - O2 (x3) | | 3,000 | | | | | |

* BVS : Bond Valence Sums, à été calculé par la méthode de Brown et Altermatt [138], à l'aide du logiciel FullProf [92]

TABLE 3.1 – Paramètres de positions atomiques et distances interatomiques, de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, issus de l'affinement structural combiné des diffractogrammes rayons X et neutrons, effectué à 300 K

Å entre Mn1 et Mn2 est en accord avec les valeurs obtenues par Kuang *et al.* (2,502 Å), mais également avec celles des autres composés de la littérature ($Ba_4REMn_3O_{12}$ [126], $Ba_4InMn_3O_{11,5}$ [137]).

Cependant la valeur de BVS obtenue pour l'yttrium est de 3,7(8) au lieu de 3,0. Ce qui est cohérent avec les résultats d'autres pérovskites hexagonales contenant des octaèdres d'yttrium, qu'ils soient liés par les faces ou par les sommets. On peut citer par exemple $Ba_6Y_2Ti_4O_{17}$, ou la valeur de BVS de l'yttrium vaut 3,49 [139], ou $Ba_3YRu_2O_9$ ou la valeur de BVS de l'yttrium vaut 3,69 [140]. La séquence d'empilement peut alors être notée (avec les valeurs de BVS) : Mn1 (3,72) - Y (3,78) - Mn1(3,72). Ceci pourrait alors être un élément significatif de stabilisation de la structure.

Un autre paramètre permet de savoir si la structure est stable ou non, il s'agit du facteur de Goldschmidt [22]. En effet Goldschmidt a proposé un facteur, noté t , qui permet de « mesurer » la stabilité des pérovskites de formule générale ABO_3 . Il définit t de la manière suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques de A, de B et de l'oxygène. Selon

3.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

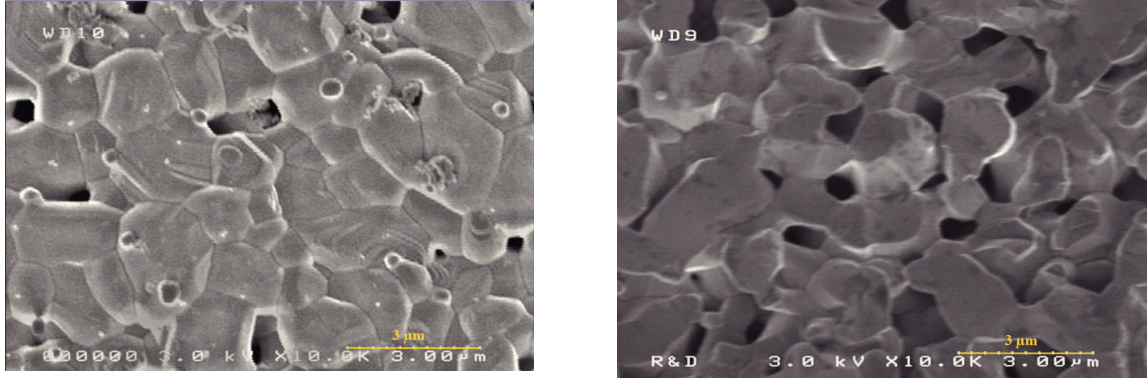


FIGURE 3.5 – Micrographies MEB de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ réalisée par la voie Citrate modifiée. (a) Image de la surface (b) image de la tranche - Grossissement 10 000 fois.

lui, ces pérovskites sont stables si t est compris entre 0,8 et 1,1. Yue *et al.* ont montré que ce facteur pouvait également être utilisé dans le cas des polytypes hexagonaux [141].

Comme $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ possède une séquence d'empilement $(cchh)_3$ de couche AO_3 , le long de l'axe c , nous pouvons supposer, dans un modèle de pérovskite cubique que Y et Mn sont sur le même site B (octaédrique). Donc dans ce cas, le facteur de Goldschmidt peut être défini de la manière suivante :

$$t = \frac{r_{Ba} + r_O}{\sqrt{2}(\frac{1}{4}r_Y + \frac{3}{4}r_{Mn} + r_O)} \quad (3.2)$$

En considérant les rayons ioniques suivant (selon la table de Shannon [142]), $r_{Ba} = 1,61 \text{ \AA}$, $r_Y = 0,90 \text{ \AA}$, $r_{Mn} = 0,53 \text{ \AA}$ et $r_O = 1,40$, le facteur $t = 1,0523$. Ces résultats indiquent que la structure est stable, avec une déformation hexagonale.

Ces différentes mesures nous ont permis de connaître avec précision la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Cependant ces mesures ne nous informent pas sur la taille des grains et les éventuelles porosités présentent dans le matériaux. De plus les profils de raies simulés, sur les raies (001), présentent des épaulement, ce qui indique probablement la présence de défauts structuraux selon l'axe c . Donc pour vérifier ces diverses hypothèses, des analyses de microscopies électroniques ont été effectuées.

3.3 Microscopie électronique

3.3.1 Microscopie électronique à balayage : taille de grain, densité

La microstructure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB), afin de s'assurer de l'homogénéité de la pastille. Cette analyse a été réalisée sur la surface de l'échantillon figure 3.5(a), ainsi que dans son volume (tranche de la pastille) figure 3.5(b). Ces deux images montrent quelques porosités ouvertes et fermées, confirmant la densité calculée précédemment ($\approx 83 \%$). Les grains de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ possèdent des tailles hétérogènes, d'un coté on trouve des grains de petites tailles (de 0,30

3.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

à $0,50\ \mu\text{m}$, moyenne : $0,43\ \mu\text{m}$), et d'un autre, on observe, en majorité, des grains de tailles plus importantes (de $1,00$ à $3,00\ \mu\text{m}$, moyenne : $2,00\ \mu\text{m}$), bien connectés entre eux. Une analyse complémentaire d'EDS a été effectuée sur ces deux séries de grains, et la composition moyenne obtenue correspond à celle de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

3.3.2 Microscopie électronique en transmission

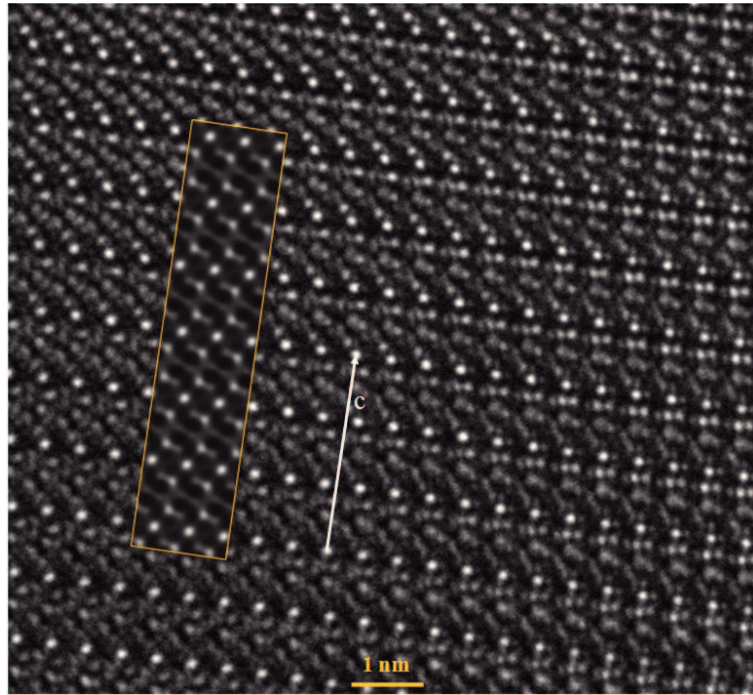


FIGURE 3.6 – Image Microscopie Électronique Haute Résolution (MEHR) obtenue suivant la direction $[110]$, avec la simulation (encadré en jaune) pour une valeur de défocalisation de $-15\ \text{nm}$.

La figure 3.6 montre une image de microscopie électronique en transmission de haute résolution selon l'axe de zone $[110]$ (grossissement : $1\ 500\ 000$ fois). Cette image est issue de la même orientation que le cliché de diffraction, présenté sur la figure 3.1. L'indexation de ce cliché, a permis de déterminer l'axe de zone de cette image, ce qui est indispensable pour modéliser l'empilement de la photographie 3.6. Sur cette image expérimentale est superposée une image simulée (épaisseur : $2,89\ \text{nm}$ et focus : $-15\ \text{nm}$). Cette image théorique est faite de façon à modéliser au mieux l'image expérimentale, la défocalisation est telle que les zones de fortes densités électroniques, c'est-à-dire les atomes de baryum puis d'yttrium apparaissent en noir. Cependant les atomes d'yttrium sont localisés entre les points blancs très intenses, formant des lignes perpendiculaires à l'axe \mathbf{c} . Cette simulation permet de confirmer d'une part la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ et d'autre part la qualité de la cristallisation en remontant à la nature des différents cations et anions présents au sein de la structure. On observe que l'image simulée correspond parfaitement à l'image expérimentale, et qu'aucun défaut d'empilement n'est observable sur cette cristallite.

3.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

| Défocalisation Épaisseur | -20 nm | -15 nm | -10 nm |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
| 3,50 | | | |
| 2,89 | | | |
| 1,75 | | | |

TABLE 3.2 – Tableau des différentes modélisations effectuées avec le logiciel JEMS.

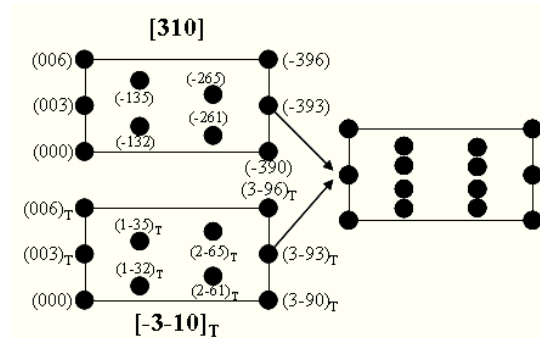
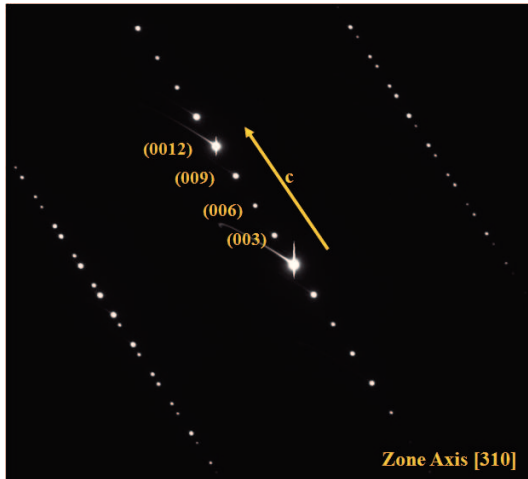


FIGURE 3.7 – Cliché de diffraction électronique de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, révélant une double structure. Les deux séries de taches de diffraction peuvent être indexées séparément $[310]$ et $[-3-10]_T$, comme l'explique le schéma représenté à droite du cliché.

3.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

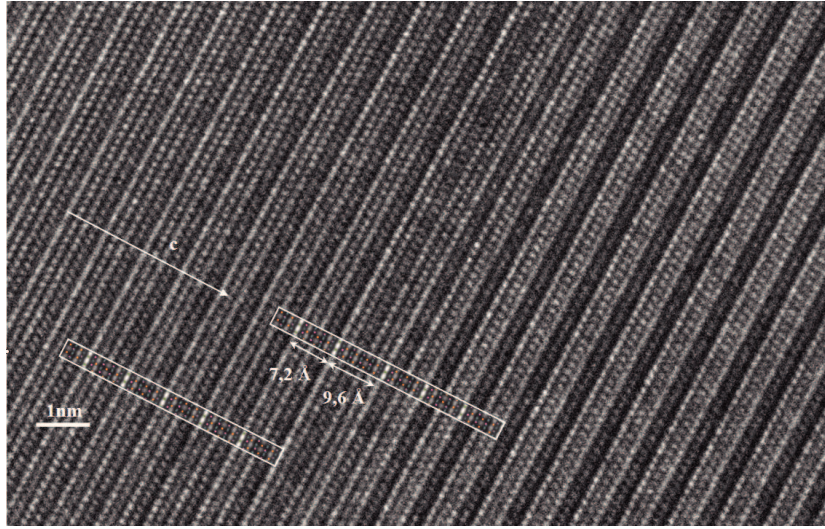


FIGURE 3.8 – Image METHR de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ orientée selon l'axe de zone $[310]$, révélant un défaut selon l'axe c . Une image simulée (épaisseur : 12,26 nm, défocalisation : 36 nm) est placée sur l'image expérimentale.

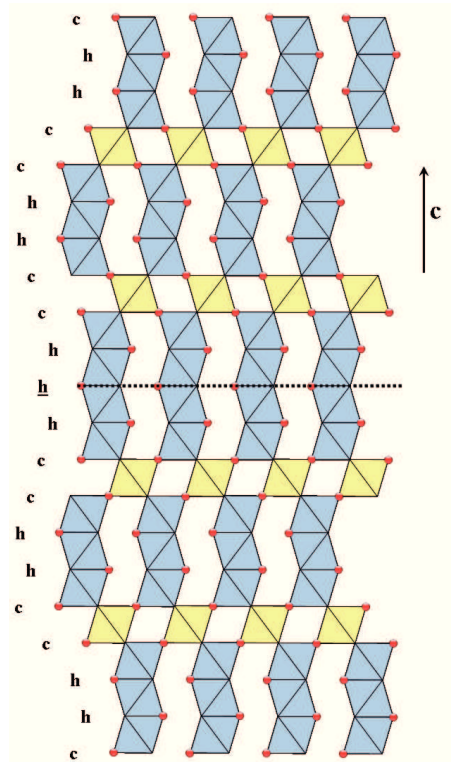


FIGURE 3.9 – Projection schématique de l'empilement de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ contenant le défaut, qui est formé par l'insertion d'une couche supplémentaire de BaO_3 (h) le long de l'axe c

3.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Néanmoins un défaut plan a été observé sur le cliché de diffraction ayant pour axe de zone [310] (figure 3.7). Il se caractérise par la présence de double tache de diffraction sur le cliché. Le deuxième jeu de réflexion devrait être éteint d'après les conditions d'existences données par le groupe d'espace. Ce défaut peut être caractérisé comme étant un défaut extrinsèque de type hexagonal [125]. Il peut également être apparenté à une macle, dont le plan est représenté sur le schéma 3.9, mais comme ce plan est perpendiculaire à l'axe **c**, cette macle peut également être interprétée comme une intercroissance.

Ces deux séries de taches de diffraction peuvent être indexées séparément selon les axes de zones [310] et $[-3 - 10]_T$ comme l'explique le schéma à droite de l'image 3.7. La présence de ces deux clichés de diffraction superposés révèle une structure jumelée (« obverse / reverse ») provenant du défaut hexagonal extrinsèque. L'image 3.8 représente une photographie haute résolution selon l'axe de zone [310]. On observe clairement sur cette image un « micro-domaine », correspondant à un défaut d'empilement, mis en évidence par une distance selon l'axe **c** plus importante (9,56 Å) que dans le cas d'un empilement ordinaire (7,17 Å).

La formation de ce type de défaut dans les pérovskites hexagonales 12R peut être expliquée par la séquence d'empilement. En effet l'empilement, dans le cas de la structure idéale, est ...cchcc... c'est-à-dire que l'octaèdre de YO_6 est lié au sommet du trièdre de Mn_3O_{12} (ensemble de 3 octaèdres liés par les faces) qui est à son tour lié au sommet de l'octaèdre de YO_6 . Lorsque la séquence d'empilement « normale » est interrompue par l'insertion ou la disparition d'une couche de BaO_3 alors la maille n'est plus constituée de 12 niveaux d'empilement mais de 11 ou de 13. La création de cette macle (ou intercroissance), présente entre Mn1 et Y, a sans doute été favorisée par la présence de lacunes d'oxygène sur le site O2. Ce défaut hexagonal extrinsèque, considéré comme un défaut d'empilement, est formé en intercalant une nouvelle couche de BaO_3 (selon l'axe **c**) dans l'empilement classique, comme le montre le schéma figure 3.9.

On observe dans ce défaut que les domaines ont en commun l'axe **c**, mais les vecteurs **a** et **b**, sont désorientés d'un domaine à l'autre et peuvent se déduire par un « pseudo-miroir » (ou plan de macle), la coexistence des systèmes « obverses » et « reverses » est ainsi permise. Ce qui fait que ce défaut peut se définir comme étant une macle par mériédrie de motif.

L'empilement selon l'axe **c** devient alors ...cch**h**cc... L'apparition de ce type de défaut peut être expliquée par le remplacement du trièdre Mn_3O_{12} par un bloc de Mn_4O_{15} relié le long des faces. Il pourrait être souligné que la variation irrégulière de la séquence d'empilement dans ce type de pérovskites est le résultat d'intercroissances complexes au sein de la structure. Ces intercroissances sont communément observées dans les pérovskites hexagonales du type ABO_3 (comme par exemple $BaMnO_{3-\delta}$ [143] ou $Ba_5CeMn_4O_{15}$ [126]), ainsi que dans les pérovskites possédant des couches à 2 dimensions, comme celles possédant comme formule générale : $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (comme par exemple : $La_xCa_{4-x}Mn_3O_{10}$ [144] et $Ba_6Mn_5O_{16}$ [145]).

La présence de ce type de défaut au sein de cette céramique à forte permittivité peut alors induire une résistivité locale différente, et par conséquent il est possible que ce nouvel empilement joue le rôle de barrière intragranulaire. Ceci pourrait alors accentuer l'effet IBLC décrit précédemment et ainsi expliquer la forte permittivité associée à ce matériau.

3.3.3 Diffraction neutronique en température

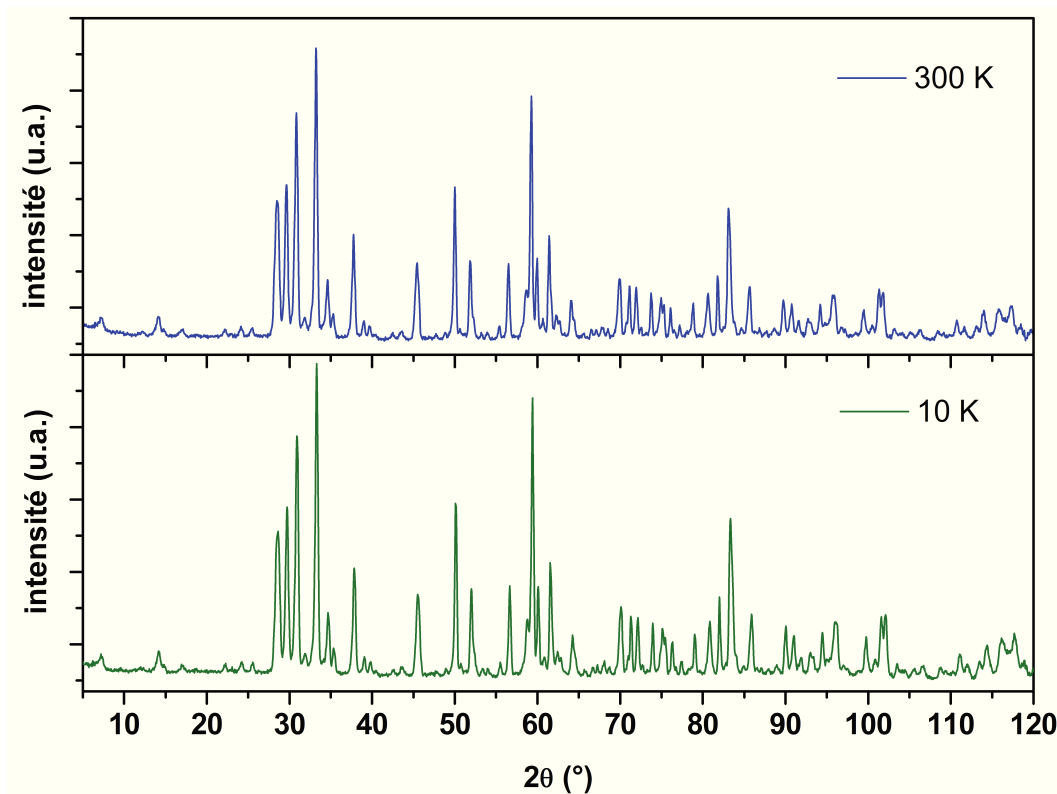


FIGURE 3.10 – *Diffractogrammes de neutrons sur poudre effectués à 300 K et à 10 K du composé $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.*

Les neutrons portent un spin, ils peuvent donc interagir avec des moments magnétiques, comme ceux provenant du nuage électronique entourant un atome. De plus le nuage électronique d'un atome porteur de moment magnétique est de taille comparable à la longueur d'onde des neutrons. Donc lorsqu'un matériau se trouve dans une phase paramagnétique, le désordre des moments magnétiques produit de la diffusion incohérente de neutrons. Ainsi, une transition de phase d'un état paramagnétique vers un état magnétique ordonné est accompagnée d'une baisse significative du bruit de fond dans les mesures : la diffusion incohérente se transforme en diffusion cohérente, avec l'apparition de nouvelles réflexions « magnétiques » et/ou un changement d'intensité des réflexions nucléaires déjà présentes dans la phase paramagnétique. Il est donc possible, en utilisant la diffraction neutronique, de déterminer la structure magnétique d'un matériau en comparant les diffractogrammes effectués à différentes températures.

La diffraction neutronique de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ a été effectuée à 300 K et à 10 K, les deux diagrammes sont parfaitement identiques, aucune raie supplémentaire, ni aucun changement d'intensité, n'est visible à basse température (figure 3.10). Ce qui nous indique que le composé ne posséderait aucune transition magnétique à longue distance entre 10 et 300 K. Afin de s'assurer de la véracité de ces résultats, différentes mesures magnétiques

3.4. MESURES MAGNÉTIQUES

(RPE et ACMS-VSM), ont été réalisées sur cet échantillon.

3.4 Mesures magnétiques

3.4.1 ACMS-VSM

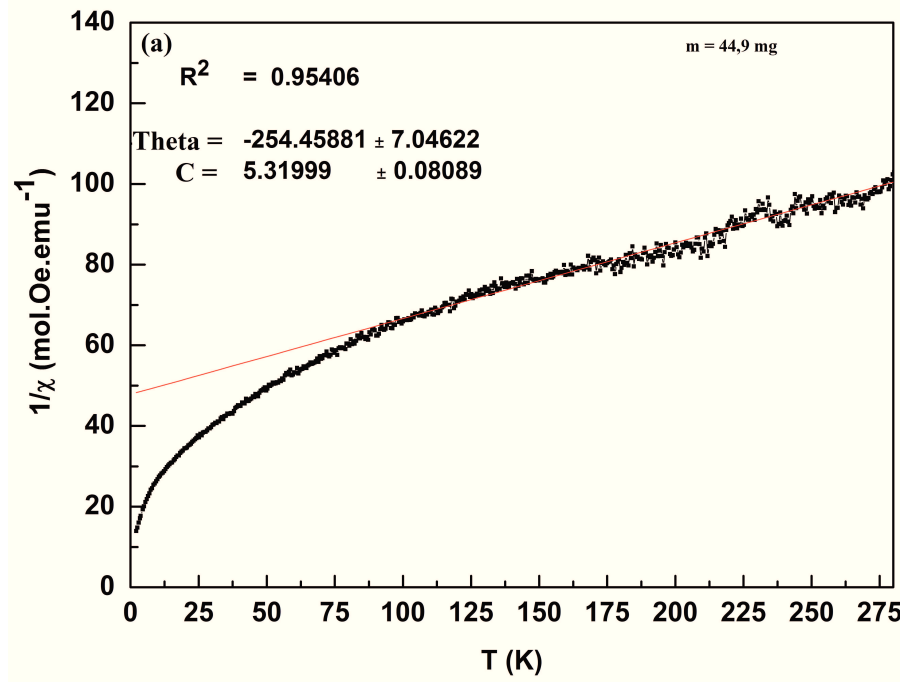


FIGURE 3.11 – Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire ($1/\chi$) en fonction de la température, mesures effectuées à 1000 Oe. La ligne rouge continue, correspond à la modélisation par le modèle de Curie-Weiss, dans le domaine où le composé est paramagnétique.

La susceptibilité magnétique (représentée figure 3.11) a été déduite à partir de l'évolution de l'aimantation en fonction de la température (équation 2.11). Elle a ensuite été ramenée à une mole, de façon à pouvoir comparer plus facilement les différents résultats obtenus. Les mesures d'aimantation ont été effectuées à 1000 Oe entre 4 et 300 K, en mode FC et ZFC. Aucune différence entre ces deux courbes n'est observée sur tout le domaine de température. Une modélisation, par le modèle de Curie-Weiss a été réalisée dans le domaine où $Ba_4YMn_3O_{11.5\pm\delta}$ est paramagnétique (entre 100 et 300 K). Ce modèle peut être défini suivant la relation suivante :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T - \frac{\theta}{C} \quad (3.3)$$

où C représente la constante de Curie-Weiss et θ_{CW} la température de Weiss. A partir de la température de Weiss, il est possible de remonter au type d'interactions présentes au sein du matériau :

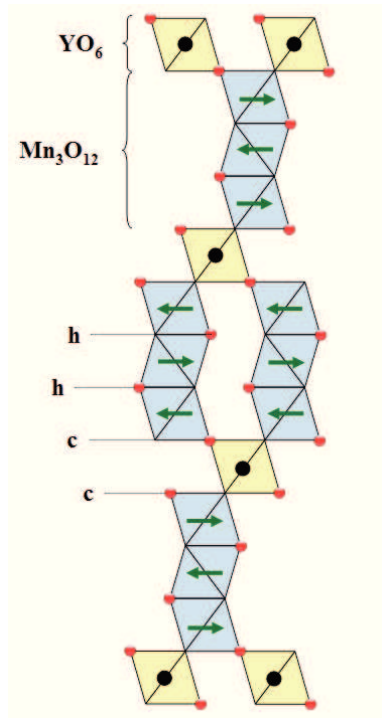
3.4. MESURES MAGNÉTIQUES

- Si $\theta_{CW} = 0$ alors le matériau est paramagnétique
- Si $\theta_{CW} > 0$ alors le matériau est ferromagnétique
- Si $\theta_{CW} < 0$ alors le matériau est anti-ferromagnétique

La constante de Curie, quant à elle, permet de remonter au moment effectif des atomes présentant un électron célibataire grâce à la relation suivante :

$$\mu_{effectif} = \sqrt{\frac{8C}{N}} \quad (3.4)$$

Avec N le nombre d'atome par maille. Ceci nous a permis de comparer le moment effectif expérimental de chaque manganèse, au moment effectif théorique du manganèse au degré d'oxydation +4 ($3,90 \mu_B$). Expérimentalement, le Mn^{4+} dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ possède un moment effectif de $3,76 \mu_B$, valeur très en deçà de celle obtenue par Kuang *et al.* ($4,17 \mu_B$), mais identique à celle obtenue pour $Ba_4InMn_3O_{11,5}$ [137]. Cependant cette valeur confirme la présence de Mn^{4+} dans la structure.



La température de Weiss mesurée est de -254,45 K, indiquant donc de fortes interactions anti-ferromagnétiques à courte distance étant donnés les résultats de diffraction de neutrons. Ceci suggère que les fortes interactions anti-ferromagnétiques devraient donc avoir lieu entre les différents manganèses présents dans le trimère [146]. Comme les octaèdres de manganèses sont reliés par les faces, la liaison Mn - O - Mn forme pratiquement un angle 90° , ce qui pourrait alors accentuer ces fortes interactions. Cependant, deux trimères Mn_3O_{12} , sont séparés par un octaèdre de YO_6 , ce qui réduit considérablement les interactions de super-échange entre les atomes de manganèse, issus de deux trimères différents. Ceci expliquerait la non-présence de structure magnétique observée par la diffraction neutronique. Une proposition de la structure magnétique de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est présentée sur la figure de gauche, en accord avec les hypothèses issues de la littérature [146].

3.4.2 Structure et valence du manganèse vérifié par XPS

Les mesures de spectrométrie photoélectronique X, ont permis de mettre en évidence le degré d'oxydation du manganèse au sein de la structure. La figure 3.12 montre les spectres, expérimentaux et calculés du manganèse. La raie principale du manganèse à 642 eV, correspondant à la transition 2p3, est toujours accompagnée d'une raie satellite à 653 eV, correspondant à la transition 2p1. Sur la figure 3.12, les points rouges correspondent aux résultats expérimentaux, les raies oranges correspondent aux différents multiplets et la

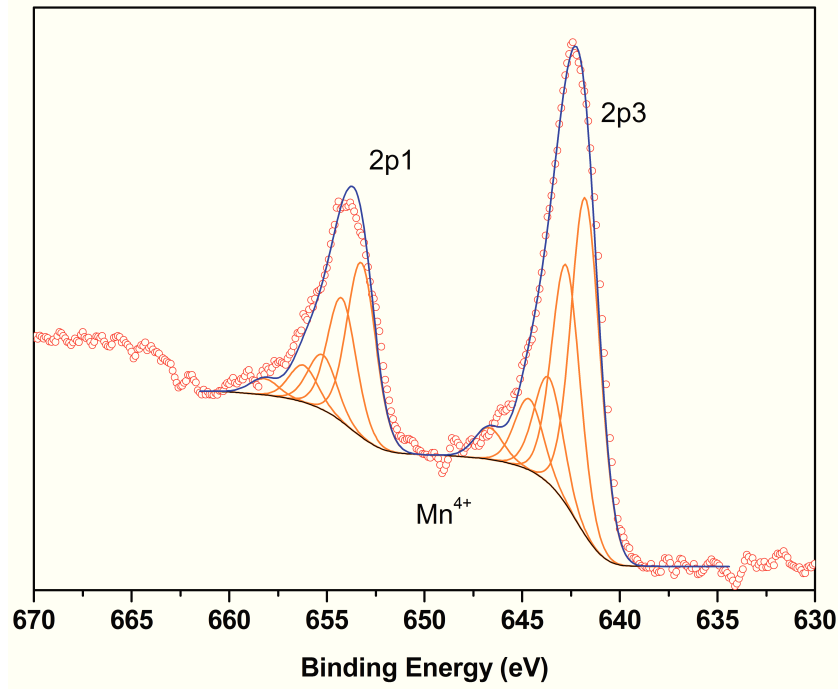


FIGURE 3.12 – Spectres XPS du manganèse (2p3 et 2p1) de $Ba_4YMn_3O_{11.5\pm\delta}$ synthétisé par voie citrate modifiée. Les ronds rouges correspondent aux points expérimentaux les différents pics représentés par des lignes oranges continues représentent les différents multiplets et la ligne bleue continue représente la somme de tous les multiplets.

courbe bleue représente la sommation des différents multiplets. Les différents paramètres propres à ces multiplets (intensités, largeurs à mi-hauteur et positions en énergie) ayant permis la modélisation, sont listés et comparés aux valeurs calculées par Gupta et Sen, dans le tableau 3.3 [15-16]. Les différents paramètres expérimentaux correspondent à ceux calculés par Gupta et Sen pour Mn^{4+} . Seul le multiplet n° 5, présente une valeur d'intensité très faible par rapport au calcul, cependant Nesbitt *et al.* ont obtenu une valeur expérimentale de 6 (au lieu de 23 pour le calcul) pour ce multiplet, dans un film de birnessite $((Na_{0.3}Ca_{0.1}K_{0.1})(Mn^{4+}, Mn^{3+})_2O_4)$ [147]. Ces modélisations nous permettent donc d'affirmer que le manganèse présent au sein de la structure, réalisé par la voie citrate modifiée est du degré d'oxydation +4, résultats en accord avec ceux de Kuang *et al.* [18].

3.4.3 Résonance paramagnétique électronique

La figure 3.13(a) montre les spectres RPE de $Ba_4YMn_3O_{11.5\pm\delta}$ entre 4 et 300 K. Dans ce composé, seuls les manganèses aux degrés d'oxydation +2 et +4 sont susceptibles de donner un signal RPE, car ils possèdent des électrons non-appariés sur leurs couches de valence, de plus ils possèdent tous les deux une faible relaxation spin-réseau. Bien que le manganèse au degré d'oxydation +3, ne soit théoriquement pas détectable en RPE, il a déjà été observé dans certaines manganites telles que $LaMnO_{3-\delta}$ [148, 149].

Le signal RPE de $Ba_4YMn_3O_{11.5\pm\delta}$ se caractérise par la présence d'une raie d'absorp-

3.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

| Paramètres des différents multiplets du manganèse au degré d'oxydation +4 Calculé par Gupta et Sen | | | |
|--|--------------------|----------------------|------------|
| Multiplet | Energie de liaison | Largeur à mi-hauteur | Intensité* |
| Multiplet n° 1 | 641,9 eV | 100,0 % | 100 |
| Multiplet n° 2 | 642,9 eV | 100,0 % | 66,7 |
| Multiplet n° 3 | 643,8 eV | 100,0 % | 33,3 |
| Multiplet n° 4 | 644,8 eV | 100,0 % | 13,5 |
| Multiplet n° 5 | 646,8 eV | 100,0 % | 23,3 |
| Paramètres des différents multiplets du manganèse au degré d'oxydation +4 Obtenus expérimentalement | | | |
| Multiplet | Energie de liaison | Largeur à mi-hauteur | Intensité* |
| Multiplet n° 1 | 641,75 eV | 100,0 % | 100,0 |
| Multiplet n° 2 | 642,75 eV | 98,9 % | 71,0 |
| Multiplet n° 3 | 643,65 eV | 99,5 % | 31,0 |
| Multiplet n° 4 | 644,65 eV | 98,4 % | 21,0 |
| Multiplet n° 5 | 646,75 eV | 100,0 % | 9,0 |

* Les intensités des pics sont relatives à l'intensité du pic ayant la plus faible énergie de liaison

TABLE 3.3 – Paramètres des différents multiplets du manganèse au degré d'oxydation +4, calculés par Gupta et Sen (haut du tableau), et obtenus expérimentalement (bas du tableau). Pour simplifier, seuls les paramètres issus de la raie principale (2p3) sont représentés.

tion relativement large (≈ 466 Gauss à température ambiante : valeur typique pour des échantillons polycristallins), centrée sur $g \approx 1,98$, correspondant au Mn^{4+} . L'évolution en température de ce spectre se traduit par un élargissement de la raie (entre 300 et 26 K). En dessous de cette température, la raie devient toujours plus large, mais cette fois-ci, elle se déplace légèrement vers les bas champs. Ceci indique qu'une transition magnétique s'opère, $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5 \pm \delta}$ passe d'un état paramagnétique à un état antiferromagnétique [150].

La figure 3.13(b) montre l'évolution de l'intensité du signal RPE en fonction de la température, au travers de la double intégration normalisée (D.I.N.). Cette représentation a l'avantage de permettre une bonne visualisation de la température de transition. On observe, qu'à partir de 300 K, l'intensité du signal augmente de façon continue avec la diminution de la température, présentant un maximum à 26 K. Ce comportement est caractéristique de la nature du signal paramagnétique. A 26 K, lorsque la température continue à diminuer, l'intensité du signal diminue. Cette forte baisse peut être associée à l'apparition de la transition paramagnétique - antiferromagnétique.

3.5 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique permettant de bien séparer les diverses contributions des céramiques tels que le grain, le joint de grains ou encore les interfaces [104, 129]. Sur chaque figure présentée par la suite, les points correspondent aux résultats

3.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

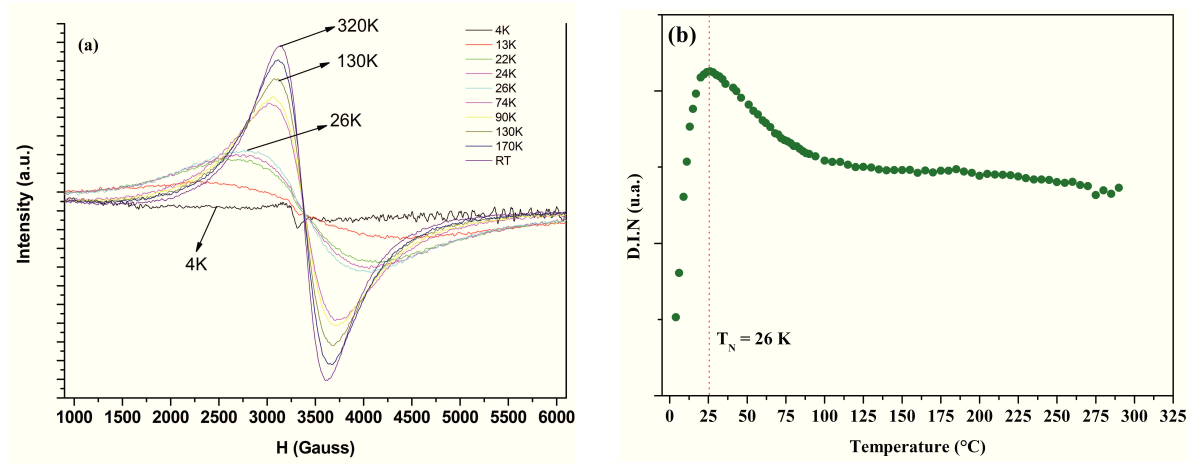


FIGURE 3.13 – (a) Evolution de l'absorption du signal RPE pour différentes températures, (b) évolution de la double intégration normalisée en fonction de la température.

expérimentaux alors que les lignes continues représentent la modélisation effectuée par le modèle de Cole-Cole avec le schéma électrique représenté en insert figure 3.14 [106, 107].

3.5.1 Représentation de Nyquist

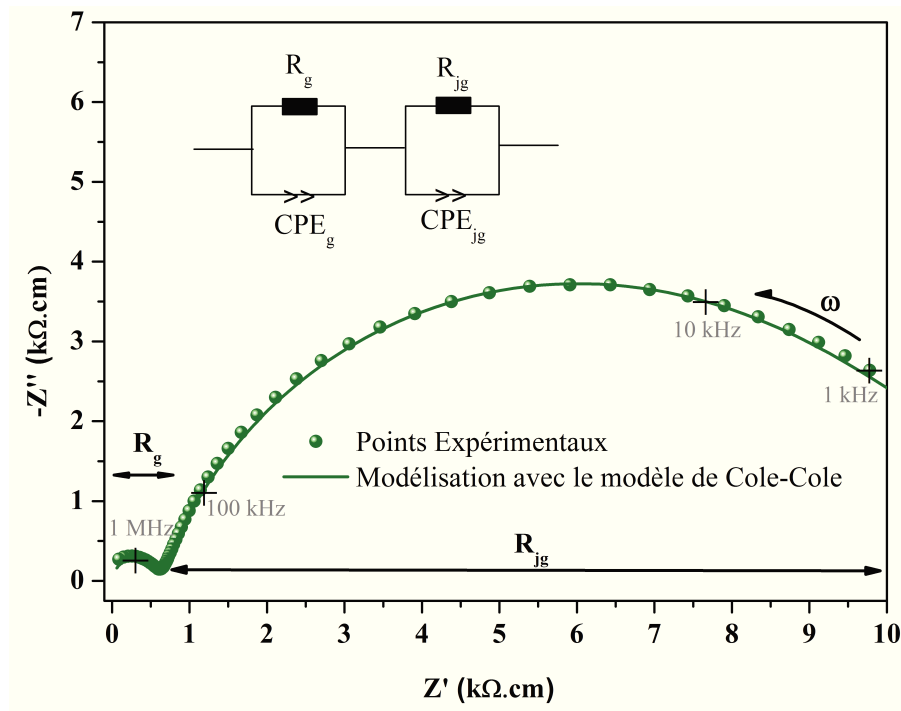


FIGURE 3.14 – Diagramme de Nyquist de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, réalisé entre 40 Hz et 5 MHz à température ambiante.

3.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

Théoriquement 3 demi-cercles devraient apparaître sur la figure 3.14, un pour chaque contribution (grain, joint de grains et interface). Cependant le domaine de fréquence, dans lequel a été analysé $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, ne permet d'en observer que deux.

La modélisation de ces points expérimentaux, par le modèle de Cole-Cole et le circuit électrique représenté en insert figure 3.14, permettent de déduire les résistivités et capacités des différentes contributions ; ces divers paramètres sont listés dans le tableau 3.4.

| | | | |
|----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Résistivité du grain | 620 Ωcm | Résistivité du joint de grains | 10 400 Ωcm |
| Capacité du grain | 0,030 nF | Capacité du joint de grains | 32 nF |
| α_g | 0,94 | α_{jg} | 0,78 |

TABLE 3.4 – Paramètres issus de la modélisation des résultats expérimentaux avec le modèle de Cole-Cole.

La première contribution peut être attribuée à la réponse des grains, alors que la deuxième contribution peut être attribuée à la réponse des joints de grains [151]. La réponse des interfaces n'est quant à elle pas visible sur ce graphique. Le fait que $R_g < R_{jg}$ nous invite à penser que la forte permittivité de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est gouvernée par un mécanisme IBLC, décrivant des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants.

Chacune des faces de la pastille de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, a été polie, de manière à réduire son épaisseur, passant de 6,53 mm à 5,76 puis à 4,51 mm. Les mesures d'impédances complexes effectuées sur cette pastille, avec différentes épaisseurs ne montrent aucune modification du diagramme de Nyquist, ce qui confirme que la réponse majoritaire observée est relative aux joints de grains et non aux interfaces [152].

La résistivité des grains vaut $\approx 620 \Omega\text{.cm}$, alors que celle des joints de grains vaut 10 400 $\Omega\text{.cm}$. La différence entre la résistivité du grain et celle du joint de grains est très faible comparée à celle de CCTO, mais elle est apparemment suffisante, pour que le mécanisme IBLC fonctionne.

Il peut être noté que le grain de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est nettement plus résistif que le grain de CCTO ($\approx 70 \Omega\text{.cm}$) [60, 64]. Ceci est cohérent avec la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ décrite plus tôt, comparée à la structure pérovskite cubique de CCTO. C'est-à-dire que dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, les trimères de Mn_3O_{12} , électriquement actifs, sont séparés les uns des autres par les octaèdres d'yttrium YO_6 , ce qui « bloque » les contacts tridimensionnels entre les différents trimères, de manière à créer des grains semi-conducteurs. Dans le cas de CCTO, il n'existe pas de barrière physique tridimensionnelle permettant de réduire le déplacement des charges, ce qui peut expliquer cette différence. Cependant les joints de grains de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ ($\approx 10 k\Omega\text{.cm}$) sont plus conducteurs que ceux de CCTO ($\approx 0,2 - 4 M\Omega\text{.cm}$) [60, 64].

3.5.2 Permittivité, tangente de perte, conductivité à température ambiante et en température.

La figure 3.15 montre la variation de la permittivité (ϵ'_r) et de la tangente de perte ($\tan\delta$), de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, en fonction de la fréquence. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante entre 40 Hz et 10 MHz. La permittivité de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est

3.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

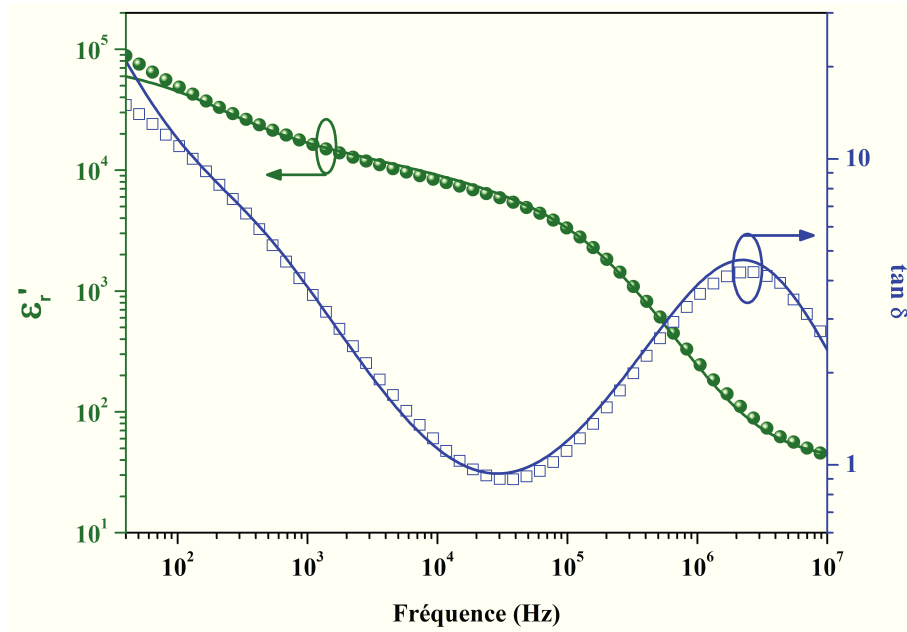


FIGURE 3.15 – Evolution de la permittivité relative et de la $\tan \delta$ de $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la fréquence, à température ambiante.

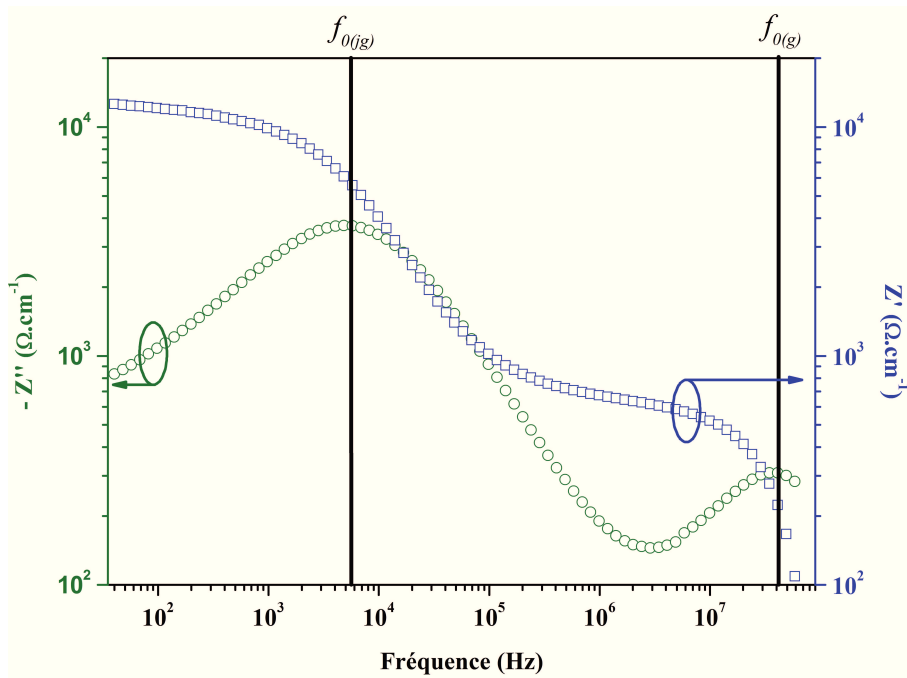


FIGURE 3.16 – Evolution de la partie réelle et imaginaire de l'impédance dans le plan de Bode.

$\approx 10^4 - 10^5$ entre 40 Hz et 100 kHz, puis elle chute brutalement à ≈ 100 à 1 MHz. Il est

3.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

intéressant de noter que $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ synthétisé par la voie citrate modifiée présente de forte valeur de permittivité alors que sa densité n'est que de 83 %.

Comme la résistivité globale de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est très peu élevée ($\approx 11 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm} = R_g + R_{gb}$), la tangente de perte est relativement importante, comparée à celle de CCTO qui vaut $\approx 0,04 - 0,2 \%$ entre 100 Hz et 1 MHz [60, 64]. Cette tangente de perte est très dépendante de la fréquence, elle passe de 11 à 0,9 % entre 40 Hz et 40 kHz, puis remonte à $\approx 4 \%$ à 3 MHz.

La forte permittivité, ainsi que les valeurs élevées de tangente de perte, sont des caractéristiques déjà rencontrées dans d'autres composés. Elles sont par exemple bien connues dans le cas des ferrites telles que : $BaCo_{2-x}Zn_xFe_{16}O_{27}$ [153], ou encore celles contenant du cuivre $Cu_xFe_{3-x}O_{4+\delta}$ [154]. La forte permittivité de ces ferrites a été attribuée soit à une microstructure inhomogène constituée de grains semi-conducteurs, séparé par des joints de grain isolants [155] (modèle de Maxwell-Wagner, c'est-à-dire l'effet IBLC décrit précédemment) ; soit au mouvement de charges électriques par sauts (Hopping conduction) qui pourraient alors induire des polarisations diélectriques (modèle de Rezlescu [156]). Cependant le comportement diélectrique des ferrites montre généralement de forte dépendance en température et en fréquence ainsi que de fortes relaxations dans un plage de fréquence comprise entre 100 Hz et 100 kHz [153, 154, 155, 156].

La figure 3.16, montre l'évolution de la partie imaginaire ($-Z''$) et de la partie réelle (Z') de l'impédance dans le plan de Bode (en fonction de la fréquence). Cette représentation permet de distinguer les deux fréquences de relaxation correspondant aux grains et aux joints de grains. La première relaxation, caractérisée par un pic dans la représentation de ($-Z''$), aux alentours de 5 kHz, est relative aux joints de grains alors que la seconde ≈ 40 MHz est relative aux grains. Ces valeurs indiquent clairement que les phénomènes mis en jeu dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ sont différents de ceux observés dans les ferrites.

Les figures 3.17 et 3.18, montrent l'évolution de la permittivité et de la tangente de perte en fonction de la température pour différentes fréquences. La permittivité est relativement stable en température pour les fréquences inférieures à 100 kHz ; à 1 kHz la permittivité est de $\approx 30\,000$ et à 10 kHz elle est de $\approx 10\,000$ sur tout le domaine de température (-20°C à 160°C). Cependant, au delà de 10 kHz, la permittivité augmente lorsque la température augmente. Les tangentes de pertes évoluent différemment, c'est-à-dire que toutes les tangentes de pertes augmentent lorsque la température augmente, sur tout le domaine de température.

La forte permittivité associée à $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, est donc relativement peu dépendante de la fréquence et de la température, on peut estimer que cette permittivité vaut $\approx 10\,000$ entre -20°C et 160°C entre 100 Hz et 100 kHz. Cette réponse diélectrique est relativement similaire à celle de CCTO. Dans les deux cas la faible dépendance en température exclut une interprétation basée sur un comportement ferroélectrique, ces hautes permittivités sont donc majoritairement associées au phénomène IBLC.

La figure 3.19 représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction de la fréquence, ce type de représentation permet de déduire, grâce à la relation d'Arrhénius et à la pente de la droite, l'énergie d'activation associée aux grains, ainsi que celle associée aux joints de grains. Les énergies obtenues sont de 0,178 eV pour les grains et de 0,317 eV pour les joints de grains, ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Kuang *et al.*

3.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

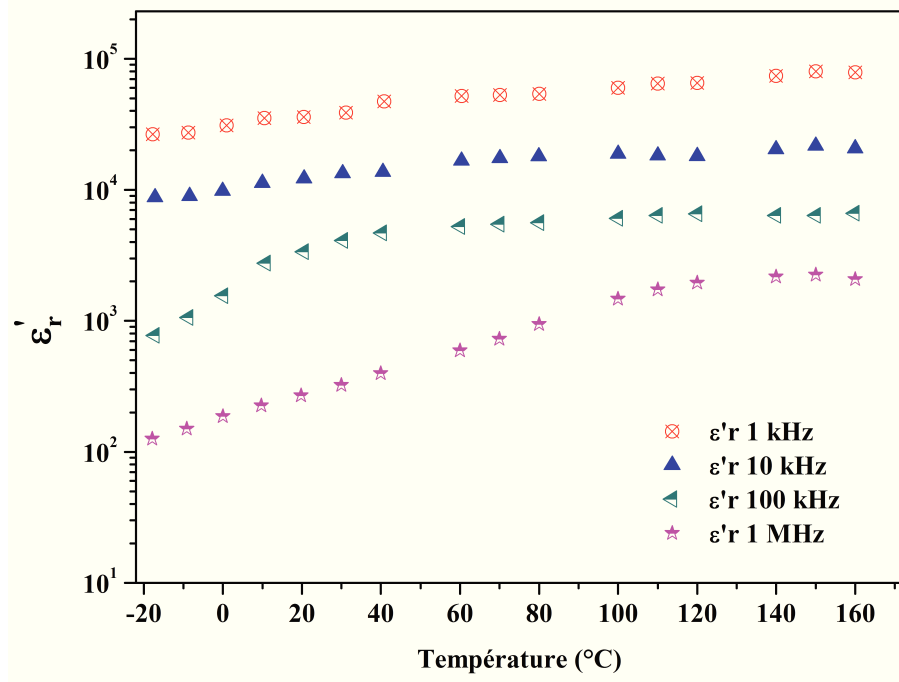


FIGURE 3.17 – Evolution de la permittivité relative de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température, pour plusieurs fréquences.

(0,242 eV et 0,416 eV) [18].

En corrélant les énergies d'activation du grain et du joint de grains, avec les fréquences de relaxation (figure 3.16), on peut supposer 2 mécanismes de polarisations :

- Un premier à basse fréquence : **intergranulaire**
- Un second à haute fréquence : **intragranulaire**

Car les deux fréquences de relaxation observées dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ correspondent à deux temps de relaxation bien distincts, ce qui s'apparente à des types de polarisations différents.

A basse fréquence, pour un intervalle compris entre $(f1)_{jg}$ et $(f2)_{jg}$ (confère figure 3.20), la fréquence de relaxation est de ≈ 5 kHz, elle induirait donc une polarisation du type charge d'espace. Il est alors envisageable, que le signal alternatif de faible fréquence polarise les charges à l'intérieur des grains, ce qui induirait une polarisation dite intergranulaire. L'énergie d'activation (Ea_{jg}) calculée précédemment pourrait alors correspondre à l'énergie nécessaire pour que les charges migrent dans ce grain.

A plus haute fréquence, donc pour un intervalle compris entre $(f1)_g$ et $(f2)_g$, la fréquence de relaxation est de ≈ 40 MHz, elle induirait donc une polarisation dipolaire. Le signal pourrait alors polariser les grains, et cette fois-ci, Ea_g correspondrait à l'énergie qu'il faudrait fournir aux charges pour passer d'un état intergranulaire à intragranulaire.

3.5. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

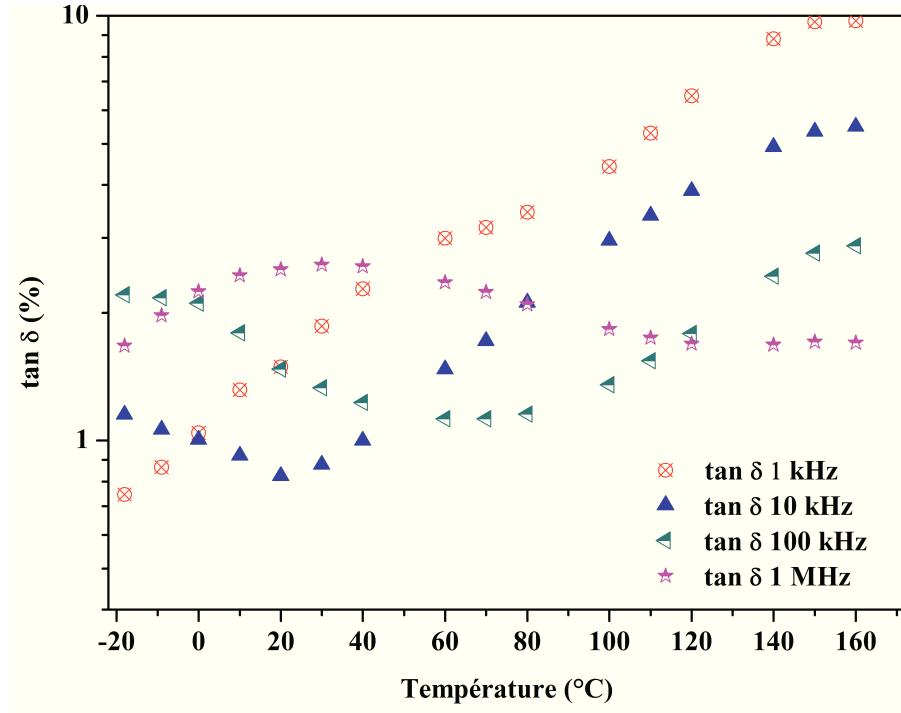


FIGURE 3.18 – Evolution de la $\tan \delta$ de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température, pour plusieurs fréquences.

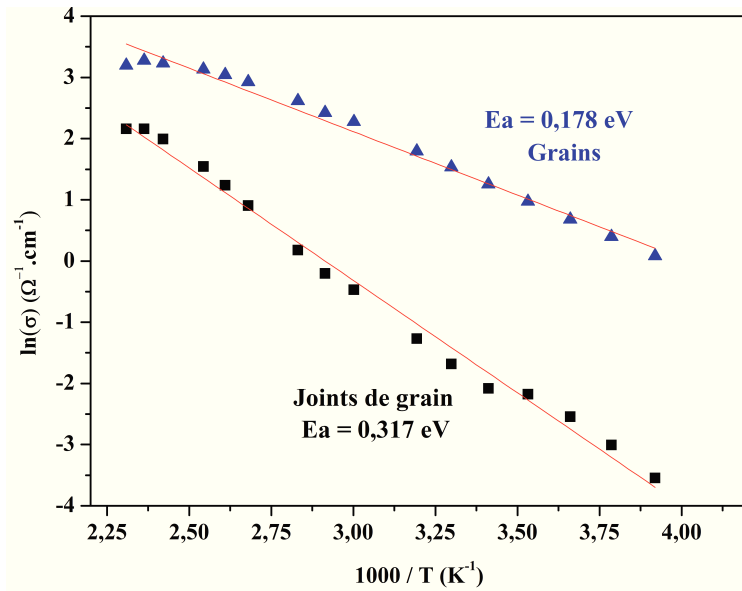


FIGURE 3.19 – Evolution de σ en fonction de $1000/T$, pour les grains (bleus) et les joints de grain (noirs).

3.6. CONCLUSION

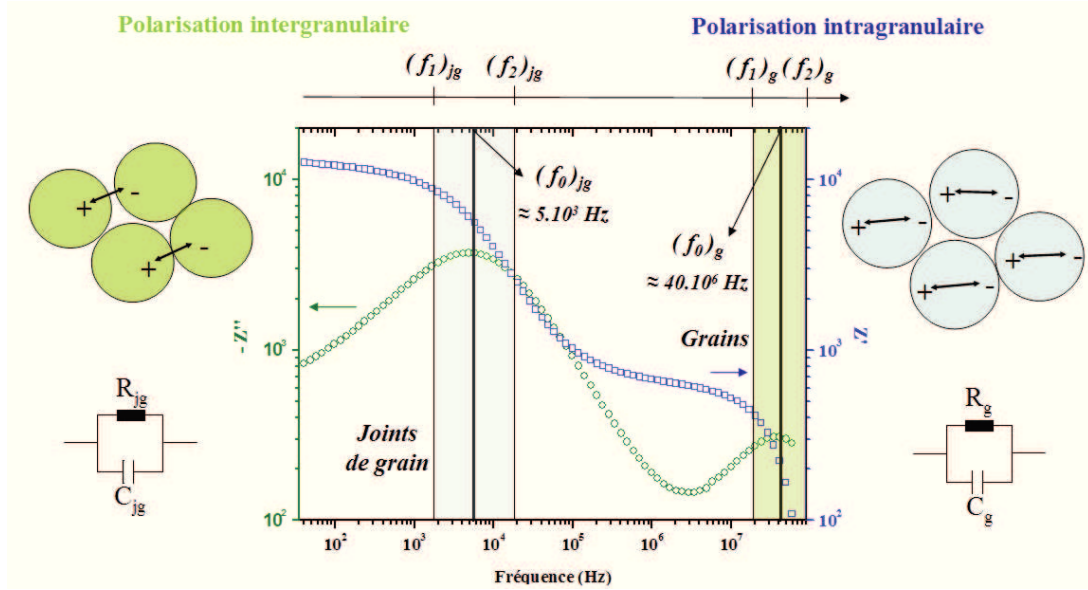


FIGURE 3.20 – Relation entre le transport de charge et le phénomène de relaxation entraîné par l'application d'une tension alternative de fréquence variable.

3.6 Conclusion

$Ba_4Y Mn_3 O_{11,5 \pm \delta}$ synthétisé par la voie citrate modifiée, conduit à un composé monophasé, présentant une densité de 83 %. Les différentes pastilles analysées possèdent des grains de taille moyenne $\approx 2 \mu m$, et quelques porosités ouvertes et fermées. Cependant, malgré la faible valeur de densité observée, $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5 \pm \delta}$ présente une permittivité très élevée, relativement stable en fréquence (100 Hz - 100 kHz) et en température (-20 - 160 °C).

Des mesures complémentaires nous ont permis de déduire les résistivités et capacités associées aux grains et aux joints de grains. On constate que le grain possède une résistivité de 620 $\Omega \cdot cm$ alors que le joint de grains possède une résistivité de 10 400 $\Omega \cdot cm$. Ces valeurs nous incitent à penser que le phénomène responsable de cette forte réponse est le même que celui de CCTO, à savoir le mécanisme IBL C.

Les différentes analyses de diffraction nous indiquent également la présence de faibles lacunes d'oxygène sur le site O2. Cette légère sous-stoechiométrie, pourrait être un facteur expliquant la présence de macles sur certains cristallites de cette céramique. Ces macles pourraient également modifier la réponse diélectrique de $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5 \pm \delta}$, en changeant localement la conductivité du grain ce qui pourrait alors accentuer l'effet IBL C, et expliquer les fortes valeurs de permittivité observées.

3.6. CONCLUSION

Chapitre 4

Optimisation des propriétés diélectriques de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$

Les propriétés diélectriques associées aux céramiques oxydes présentant de fortes permittivités, sont, comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents, très dépendantes des conditions de synthèses et de recuits. Car, en plus des différentes microstructures observées, la simple présence de sur-ou-sous stœchiométrie des cations ou de l'oxygène engendre des modifications importantes des propriétés diélectriques de ces céramiques. C'est pour cette raison que de nombreux auteurs ont choisi de substituer les cations de CCTO par d'autres afin d'en optimiser les propriétés. A l'heure actuelle, la littérature fait état de nombreuses substitutions, elles peuvent se situer sur le site du cuivre ou du titane, et même les deux à la fois. Elles peuvent être réalisées par différentes voies de synthèse et donner lieu à des matériaux massifs ou en couches minces. Cependant les divers résultats reportés par la communauté scientifique, peuvent varier (pour un même cation substitué, avec des taux également identiques) et même se contredire en fonction des techniques mises en œuvre (voie de synthèse, cycle thermique etc. . .). On constate par ailleurs que les propriétés diélectriques de CCTO, peuvent être drastiquement modifiées en fonction de ces paramètres.

Par exemple, il a été montré qu'une substitution de 2 %, de Mn sur le site du cuivre, provoque une chute considérable de la permittivité, la ramenant à ≈ 100 entre 300 et 4,2 K [157, 158]. Alors qu'une substitution issue d'une synthèse réalisée par voie citrate, sur le même site, de 2 % de La va considérablement augmenter les propriétés diélectriques de CCTO, faisant passer la permittivité de $\approx 10\,000$ à $20\,000$ (1 kHz et 20 °C) [159]. Cependant la même substitution (2 % de La sur le site du cuivre), mais cette fois-ci issue d'une synthèse par voie solide conduit à une diminution de la permittivité ($\epsilon_r = 11\,000$ pour $x = 0$; $\epsilon_r = 3\,000$ pour $x = 0,20$; 1 kHz et 20 °C), sur tout le domaine de fréquence étudiée (100 Hz - 10 MHz) [160]. On constate donc que les propriétés de CCTO, tout comme celles des autres céramiques possédant une forte réponse diélectrique engendrée par un mécanisme IBLC, sont sensibles aux conditions de fabrication. Et le fait d'incorporer un élément différent de la structure de base modifie encore plus facilement la réponse diélectrique. Il est donc primordial, pour mener ce type d'étude d'être très rigoureux dans toutes les étapes de conception de ces céramiques.

Au vu de ces différents résultats, ils nous a donc paru intéressant de voir l'influence de diverses substitutions sur $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Nous avons donc entrepris de substituer différents cations aux rayons ioniques voisins, de ceux idéalement présents sur le site du baryum, ainsi que sur le site du manganèse, afin d'observer l'évolution des propriétés diélectriques, et tenter de comprendre les relations entre les structures et les propriétés. Ce chapitre décrira donc dans un premier temps, les diverses substitutions ayant été réalisées sur le site du baryum, puis dans un second temps celles effectuées sur le site du manganèse. Enfin nous évoquerons, une structure avec un cation différent de celui présent dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, présentant également de fortes permittivités.

4.1 Par substitution cationique

Afin de comparer au mieux les différents résultats obtenus toutes les substitutions présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées suivant le même mode opératoire. Ainsi toutes les synthèses et caractérisations effectuées sur ces divers composés ont été réalisées suivant les mêmes conditions, sauf si cela est explicitement mentionné dans la partie concernée. Les différents composés présentés dans la suite de ce chapitre ont été réalisés par la voie citrate modifiée. Le cycle thermique de la calcination se compose d'une rampe de montée et de descente de 2,77 °C/min, puis d'un palier de 20 heures à 500 °C. Tous les recuits ont été réalisés sous air, dans un four à moufle avec une rampe de montée et de descente de 2,92 °C/min suivi d'un palier de 30 heures à 1400 °C.

4.1.1 Substitution cationique sur le site A : AA'BO

Les premières substitutions envisagées concernent le site **A**, à savoir le site du baryum. Dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, le baryum (II - 5p6) est de coordinence XII, il possède un rayon ionique de 1,61 Å [142]. Afin de conserver la structure pérovskite hexagonal 12R de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, nous avons privilégié des cations possédant un degré d'oxydation +2 ainsi qu'une coordinence XII. Le calcium et le strontium, ont été sélectionnés pour substituer le baryum de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Ils possèdent respectivement des rayons ioniques de 1,34 Å et 1,44 Å. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée aux évolutions des propriétés structurales et diélectriques de $Ba_{4-x}Ca_xYMn_3O_{11,5}$ et de $Ba_{4-x}Sr_xYMn_3O_{11,5}$.

a) Substitution au Calcium

i) Structure et micro-structure

La figure 4.1 montre les diffractogrammes de rayons X affinés de $Ba_{4-x}Ca_xYMn_3O_{11,5}$ avec $x = 0,05 ; 0,10 ; 0,15$. Ces différents diagrammes, mesurés à température ambiante, ont été modélisés dans une maille rhomboédrique avec comme groupe d'espace $R\bar{3}m$. Toutes les raies de ces diagrammes sont indexées par ce groupe d'espace ce qui indique que les composés sont monophasés. Les paramètres structuraux de ces composés, issus des modélisations sont listés dans le tableau 4.1.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

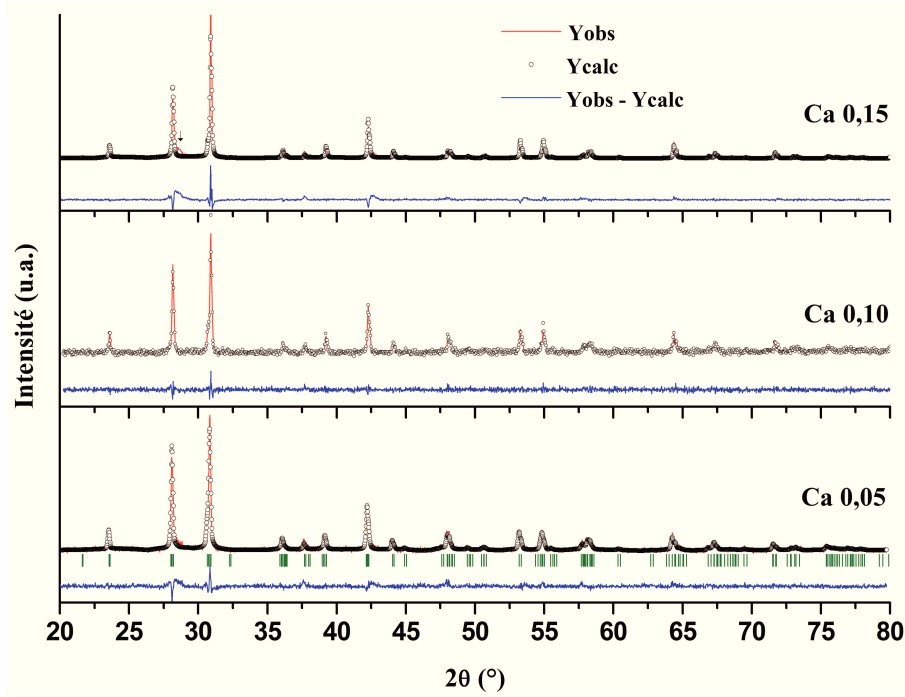


FIGURE 4.1 – Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante de $Ba_{4-x}Ca_xYMn_3O_{11,5}$ avec $x = 0,05; 0,10; 0,15$. La flèche présente sur le diffractogramme de Ca 0,15 matérialise l'écart entre le profil de raie expérimental et calculé.

La substitution du baryum par le calcium engendre une diminution des paramètres de maille, notamment le paramètre c et le volume de maille (V), alors que le paramètre a reste relativement constant quelque soit le taux de substitution. Ces diminutions représentées figure 4.2 peuvent s'expliquer par la différence de rayon ionique entre ces deux cations : $r_{Ba} = 1,61 \text{ \AA}$ alors que $r_{Ca} = 1,34 \text{ \AA}$ [142]. L'hypothèse d'une diminution de ces paramètres, provoquée par des lacunes cationiques a été exclue après avoir contrôlé les stœchiométries relatives par EDS.

Le calcium existe uniquement avec un degré d'oxydation +2, la stœchiométrie en oxygène ne devrait donc théoriquement pas changer. Il est donc peu vraisemblable que la diminution de ces deux paramètres en fonction du taux de substitution soit engendrée par la présence de lacunes d'oxygène. Des titrages iodométriques ont été réalisés pour confirmer cette hypothèse et les résultats obtenus confirme les prédictions faites (par exemple : $Ba_{3,9}Ca_{0,1}YMn_3O_{11,51}$). Ces diminutions confirment donc une bonne insertion du calcium dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

Étant donné que le calcium existe également en coordinence VI (configuration octaédrique), différentes simulations des diagrammes de rayons X ont été envisagées, chacune avec des sites différents pour le calcium (site de l'yttrium et du manganèse). Les paramètres de reliabilités (R_{Bragg} et χ^2) les plus bas ont été obtenus pour une occupation équiprobable des sites du baryum (50 % Ba1 et 50 % Ba2). Ce qui confirme également la présence du calcium sur le site du baryum dans cette pérovskite hexagonale.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Composé | x = 0 | x = 0,05 | x = 0,10 | x = 0,15 |
|----------------------------|--|--|--|--|
| Paramètre de maille | a = 5,7909(0) Å c = 28,679(9) Å | a = 5,7923(2) Å c = 28,621(9) Å | a = 5,7841(9) Å c = 28,615(5) Å | a = 5,7826(0) Å c = 28,602(2) Å |
| Volume | 832,91(6) Å ³ | 831,63(8) Å ³ | 829,12(2) Å ³ | 828,28(1) Å ³ |
| R_{Bragg} | 5,99 | 9,05 | 10,80 | 7,55 |
| χ^2 | 7,94 | 1,387 | 2,78 | 1,17 |
| t | 1,05235 | 1,04763 | 1,04291 | 1,03819 |
| Densité | 83 % | 78 % | 76 % | 79 % |

TABLE 4.1 – Paramètres de mailles issus de l’affinement des diagrammes de rayons X des divers échantillons dopés et non dopés.

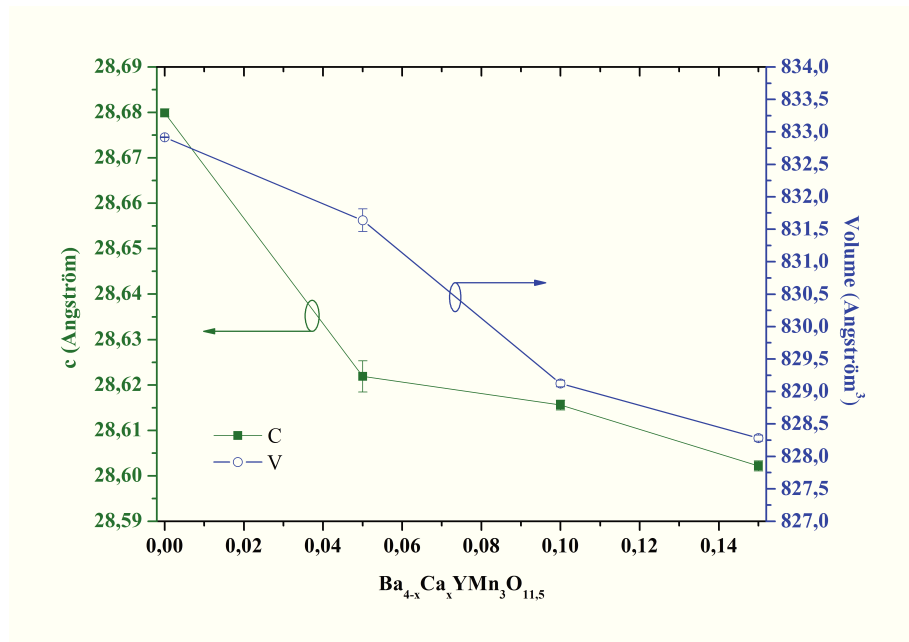


FIGURE 4.2 – Évolution du paramètre de maille c et du volume de maille en fonction du taux de substitution.

On constate que le composé $x = 0,15$ présente de légère différence entre le profil de raie simulé et le profil de raie expérimental, notamment les raies (001) (marqué par une flèche sur le diffractogramme). Ces épaulements pourraient être attribués à la présence de défauts (macle, intercroissance...), comme nous l’avons observé par MET dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ (confère chapitre III).

Le facteur de Goldschmidt a été calculé pour ces différents échantillons grâce à la relation suivante :

$$t = \frac{(1-x)r_{Ba} + xr_{Ca} + r_O}{\sqrt{2}(1/4r_Y + 3/4r_{Mn} + r_O)} \quad (4.1)$$

Ces valeurs, toutes comprises entre 1,0523 et 1,03819 confirment la présence d’une structure pérovskite hexagonale.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

La microstructure de ces différents échantillons a ensuite été vérifiée par microscopie électronique à balayage. Les diverses micrographies obtenues confirment d'une part la présence de plus de porosité que dans le composé non substitué et d'autre part confirment les densités (listées dans le tableau 4.1) calculées expérimentalement. On constate qu'elles sont toutes comprises entre 76 et 79 % (pour les composés substitués) et que la taille moyenne des grains de ces composés sont de $\approx 1,6 \mu\text{m}$. L'incorporation du calcium dans cette structure n'a donc pas eu d'influence majeure sur le frittage.

ii) Propriétés électriques / magnétiques

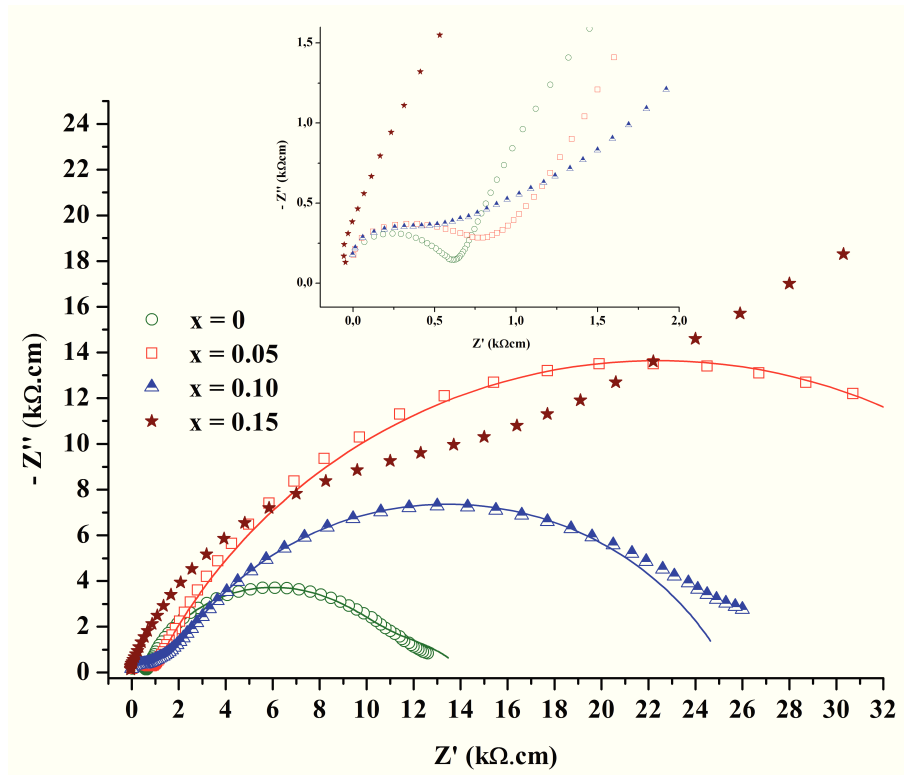


FIGURE 4.3 – Évolution dans le plan de Nyquist de l'impédance complexe de $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$ avec $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$, ces mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les différents composés substitués au calcium sur le site du baryum ont été analysés par spectroscopie d'impédance, afin de suivre l'évolution des propriétés diélectriques en fonction du taux de substitution. La figure 4.3 montre l'évolution de la partie réelle de l'impédance en fonction de la partie imaginaire pour tous les composés synthétisés. Sur ces courbes, les lignes continues représentent les modélisations par le modèle de Cole-Cole, alors que les points représentent les résultats expérimentaux, seul le composé $x = 0,15$, n'a pas pu être modélisé correctement. Tous les composés présentés, affichent deux demi-cercles, correspondant à la réponse des grains et des joints de grains. Le composé $x = 0,15$, montre deux fractions de demi-cercle, cependant elles sont « noyées » l'une dans l'autre

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Composé | x = 0 | x = 0,05 | x = 0,10 | x = 0,15 |
|--------------------------------|--------|----------|----------|----------|
| R_g (Ωcm) | 620 | 900 | 1 500 | 19 000 |
| C_g (nF) | 0,03 | 0,04 | 8,50 | 6,50 |
| α_g | 0,94 | 0,95 | 0,67 | 0,7 |
| R_{jg} (Ωcm) | 10 400 | 43 000 | 24 000 | 350 000 |
| C_{jg} (nF) | 32 | 45 | 60 | 170 |
| α_{jg} | 0,78 | 0,72 | 0,71 | 0,50 |

TABLE 4.2 – Résistances et capacités, des grains et des joints de grains, obtenus par modélisation de l'impédance complexe par le modèle de Cole-Cole.

[104]. On observe aux alentours de $14\text{ k}\Omega\text{cm}$, sur l'axe des réels, une inflexion de la courbe, ce qui nous a permis d'évaluer la résistivité des grains et des joints de grains. Tous les paramètres issus des modélisations de ces courbes sont listés dans le tableau 4.2.

On constate que les résistivités des grains, de ces composés, augmentent linéairement avec le taux de substitution. Ces résistivités passent de $620\text{ }\Omega\text{cm}$ pour $x = 0$ à $19\text{ }000\text{ }\Omega\text{cm}$ pour $x = 0,15$. Les résistivités des joints de grains augmentent également en fonction du taux de substitution, cependant le composé $x = 0,05$ affiche une résistivité des joints de grains supérieure à celle du composé $x = 0,10$. L'incorporation du calcium dans cette structure modifie donc la conductivité des grains et des joints de grains et plus ce taux est important et plus la conductivité diminue.

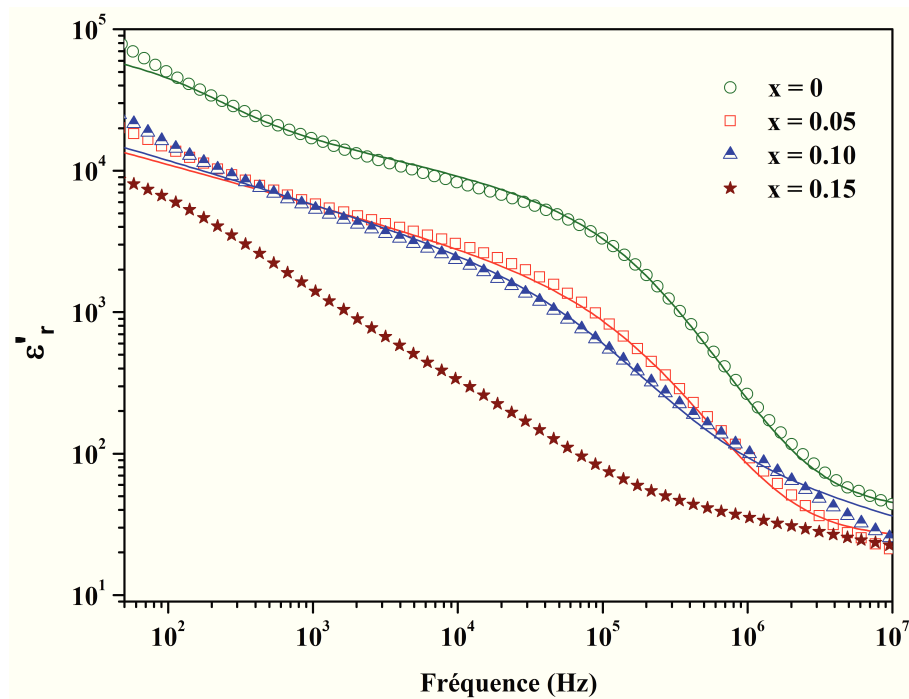


FIGURE 4.4 – Évolution de la permittivité de $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{YMn}_3\text{O}_{11,5}$ en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

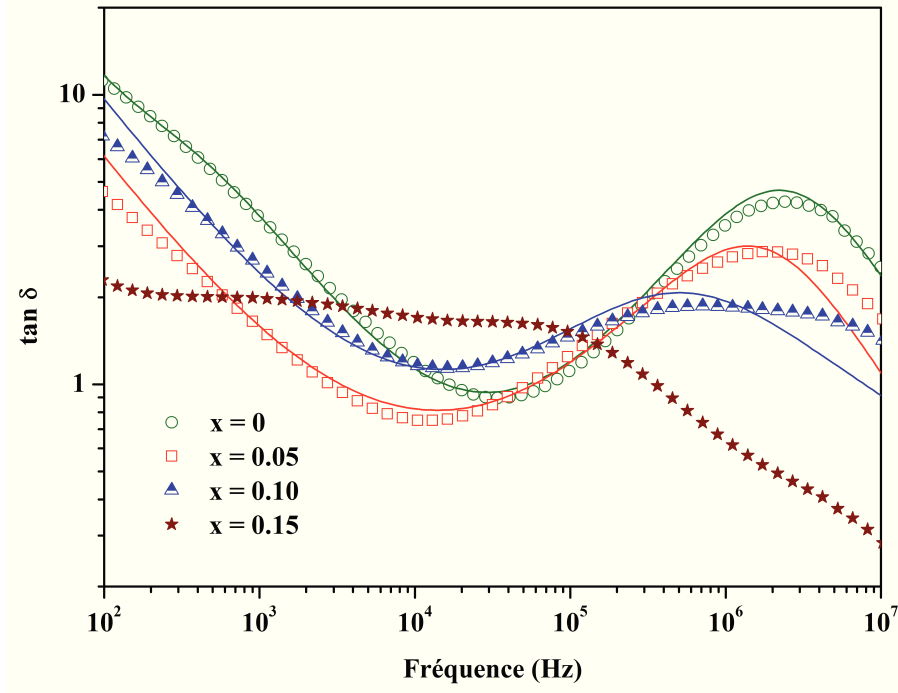


FIGURE 4.5 – Évolution de la tangente de perte de $Ba_{4-x}Ca_xYMn_3O_{11,5}$ en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante

Les figures 4.4 et 4.5 montrent l'évolution (dans le plan de Bode) de la permittivité et des tangentes de perte en fonction de la fréquence. Ces courbes montrent clairement que l'insertion du calcium à la place du baryum, dégrade considérablement les propriétés diélectriques de $Ba_{4-x}Ca_xYMn_3O_{11,5}$. En effet, plus le taux de substitution augmente et plus la permittivité de ces échantillons diminue. On constate par exemple que la permittivité, mesurée à 1 kHz et à température ambiante, passe de 20 000 pour $x = 0$, à 2 000 pour $x = 0,15$. Les tangentes de pertes observées confirment les mesures de permittivité, à savoir que, en dehors du composé $x = 0,15$, elles diminuent en fonction du taux de substitution. Étant donné que la résistance globale ($R_g + R_{jg}$) de ces échantillons augmente avec le taux de substitution, il est normal d'observer ce type d'évolution. Seul le composé $x = 0,15$, présente une tangente de perte anormalement élevée au vu des valeurs de permittivité que ce composé affiche.

iv) Conclusion

Les composés $Ba_{4-x}Ca_xYMn_3O_{11,5}$ avec $x = 0,05$; $0,10$ et $x = 0,15$, ont été synthétisés par voie citrate modifiée. Ces différents composés sont monophasés, et les paramètres de maille correspondant diminuent avec le taux de substitution. Comme le rayon ionique du baryum ($r_{Ba} = 1,61 \text{ \AA}$) est plus important que celui du calcium ($r_{Ca} = 1,34 \text{ \AA}$), cette diminution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution confirme la présence du calcium dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Les différentes propriétés diélectriques mesurées montrent que l'insertion du calcium dégrade considérablement les

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

propriétés de $Ba_{4-x}Ca_xYMn_3O_{11,5}$. En effet cette incorporation modifie les résistivités des grains et des joints de grains de telle façon que le modèle IBLC ne permet plus d'engendrer des fortes permittivités.

b) Substitution au Strontium

La littérature fait état de nombreuses substitutions de ce cation sur CCTO [161, 162, 163]. Parmi ces différentes substitutions, certaines ont été effectuées sur le site du calcium [161, 163], alors que d'autres ont été réalisées sur le site du cuivre [162], cependant tous ces résultats sont issus de synthèse à l'état solide.

L'équipe de Schmidt *et al.* a synthétisé $Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ (CSCTO) avec $x \leq 0,4$ [163]. Ils constatent que les propriétés de CSCTO sont optimisées pour toutes les valeurs de x , mais qu'un optimum est atteint pour $x = 0,15$. Ces auteurs pensent que l'optimisation des propriétés de CSCTO peut difficilement être attribuée au caractère électronique du strontium, étant donné que les configurations électroniques de ces deux cations sont très proches. En revanche, ils constatent une augmentation du paramètre de maille a en fonction du taux de dopage, et ils pensent que la permittivité colossale de ces matériaux pourrait être attribuée à la déformation de la maille suite à l'incorporation d'un cation de taille différente.

La deuxième équipe ayant réalisé des substitutions de strontium sur le site du calcium est celle de Li *et al.* (avec $x = 0$ à $0,4$) [161]. Ils observent, tout comme l'équipe de Schmidt *et al.* [163] une augmentation considérable des paramètres de maille en fonction du taux de dopage, ainsi qu'une augmentation de la permittivité (optimum atteint pour $x = 0,2$) et une diminution de la tangente de perte entre $0,2$ et 20 kHz. Cependant ils attribuent ces optimisations à la taille des grains, qui semble être plus importante lors de l'incorporation du strontium.

Mu *et al.* ont quant à eux, réalisé cette substitution sur le site du cuivre : $CaCu_{3-x}Sr_xTi_4O_{11,5}$ avec $x = 0$ à $0,4$ [162]. C'est la seule équipe qui rapporte des phases secondaires lors de la synthèse de ces différents composés ($SrTiO_3$). Ils constatent également que toutes les compositions synthétisées provoquent une chute drastique de la permittivité et ils attribuent cette dégradation des propriétés aux valeurs de résistances des grains, qui augmentent linéairement avec le taux de substitution.

Au vu de ces différents résultats, nous avons voulu voir l'effet de cette substitution sur la structure et sur les propriétés de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

i) Structure et microstructure

La figure 4.6 présente les diagrammes de rayons X affinés des différentes compositions réalisées. Ces diffractogrammes montrent que ces trois composés sont monophasés (affinements réalisés dans une maille rhomboédrique avec comme groupe d'espace $R\bar{3}m$). En effet, aucune raie parasite n'est observée sur ces diagrammes, on peut donc penser que le strontium est correctement inséré dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

Les modélisations effectuées sur chaque diagramme ont permis de remonter aux différents paramètres structuraux : a , c , le volume de maille, les positions atomiques ainsi que

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

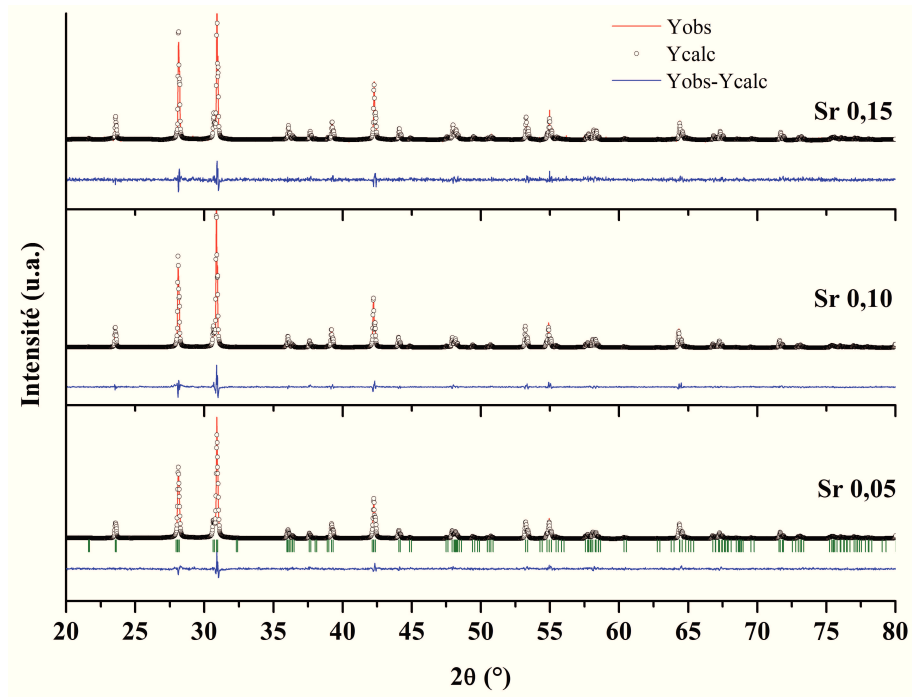


FIGURE 4.6 – Diagrammes de diffraction des rayons X de $Ba_{4-x}Sr_xYMn_3O_{11.5}$ avec $x = 0,05; 0,10; 0,15$, ces mesures ont été effectuées à température ambiante.

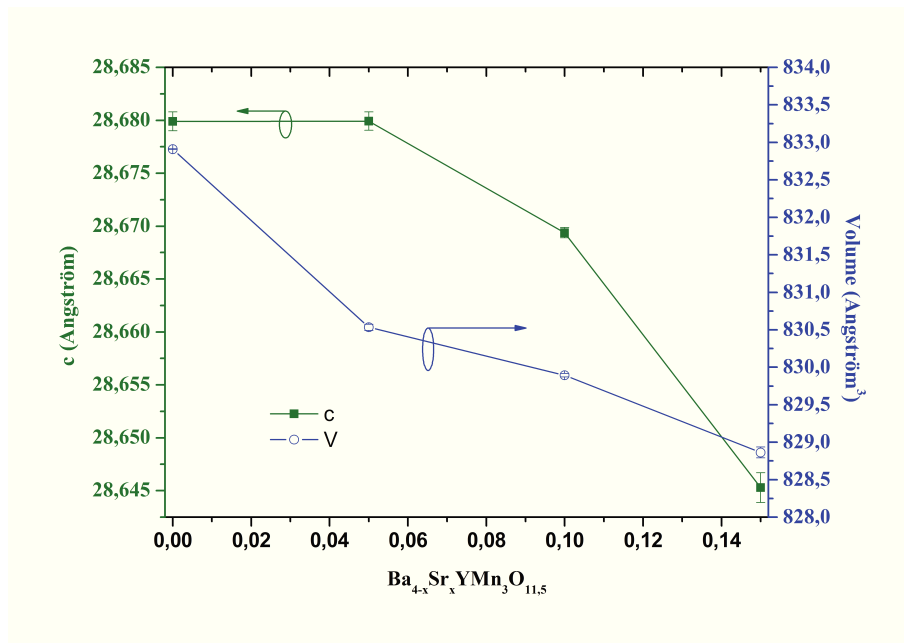


FIGURE 4.7 – Évolution du paramètre de maille c et du volume de maille en fonction du taux de substitution.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Composé | $x = 0$ | $x = 0,05$ | $x = 0,10$ | $x = 0,15$ |
|----------------------------|--|---|--|---|
| Paramètre de maille | $a = 5,7909(0) \text{ \AA}$ $c = 28,679(9) \text{ \AA}$ | $a = 5,782(4) \text{ \AA}$ $c = 28,679(9) \text{ \AA}$ | $a = 5,7814(4) \text{ \AA}$ $c = 28,669(3) \text{ \AA}$ | $a = 5,78020(9) \text{ \AA}$ $c = 28,645(2) \text{ \AA}$ |
| Volume | $832,91(6) \text{ \AA}^3$ | $830,53(2) \text{ \AA}^3$ | $829,89(3) \text{ \AA}^3$ | $828,86(4) \text{ \AA}^3$ |
| R_{Bragg} | 5,99 | 9,16 | 8,56 | 9,46 |
| χ^2 | 7,94 | 1,568 | 2,26 | 1,55 |
| t | 1,0535 | 1,04938 | 1,04641 | 1,04344 |
| Densité | 83 % | 79 % | 80 % | 79 % |

TABLE 4.3 – Paramètres de mailles issus de l’affinement des diagrammes de rayons X des divers échantillons dopés et non dopés.

les différents taux d’occupations. Le volume de maille, a et c , ainsi que les facteurs de reliabilité, traduisant la qualité de l’affinement sont reporter dans le tableau 4.3. Différentes modélisations ont été testées pour ces composés, chacune d’entre elles simulent des emplacements cristallographiques différents pour le strontium. Les paramètres de reliabilité les plus bas ont été obtenus pour un affinement qui comprend le strontium sur les deux sites du baryum (Ba1 et Ba2) avec des occupations équiprobables sur ces deux sites. Ce qui confirme que le strontium a bien été substitué à la place du baryum.

L’évolution des paramètres de mailles (paramètre c), ainsi que du volume de maille (V), en fonction du taux de substitution est présentée figure 4.7. Ces deux courbes montrent clairement une diminution de ces deux paramètres lorsque le taux de substitution augmente, ceci peut être expliqué par la différence de rayon ionique entre les deux cations ($r_{Ba} = 1,61 \text{ \AA}$ et $r_{Sr} = 1,44 \text{ \AA}$). Car comme pour les substitutions au calcium, les compositions relatives ont été vérifiées par EDS, et aucune lacune cationique n’est remarquée. On peut également noter, que comme ces deux cations existent uniquement avec des degrés d’oxydation +2, la stœchiométrie en oxygène est conservée (les stœchiométries en oxygène ont été vérifiées par des titrages iodométriques).

Cependant, contrairement à l’équipe de Schmidt *et al.*, l’incorporation du strontium n’a pas abaissé [163] la température de frittage, et les différentes densités mesurées sont identiques.

ii) Propriétés électriques / magnétiques

Afin de connaître au mieux l’impact de ces substitutions sur les propriétés diélectriques de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, chaque échantillon a été analysé par spectroscopie d’impédance complexe. La figure 4.8, montre l’évolution dans le plan de Nyquist, de la partie réelle de l’impédance en fonction de sa partie imaginaire. Une modélisation par le modèle de Cole-Cole, de chacune de ces courbes a permis de déduire les différents paramètres présentés dans le tableau 4.4.

On constate que l’incorporation du strontium dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, modifie considérablement les résistances des grains et des joints de grains. Ces résistances augmentent lorsque le taux de substitution augmente, tout comme l’observe l’équipe de Mu *et al.* dans $CaCu_{3-x}Sr_xTi_4O_{12}$ [162]. La résistivité des grains passent de $620 \text{ }\Omega\text{cm}$ pour

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

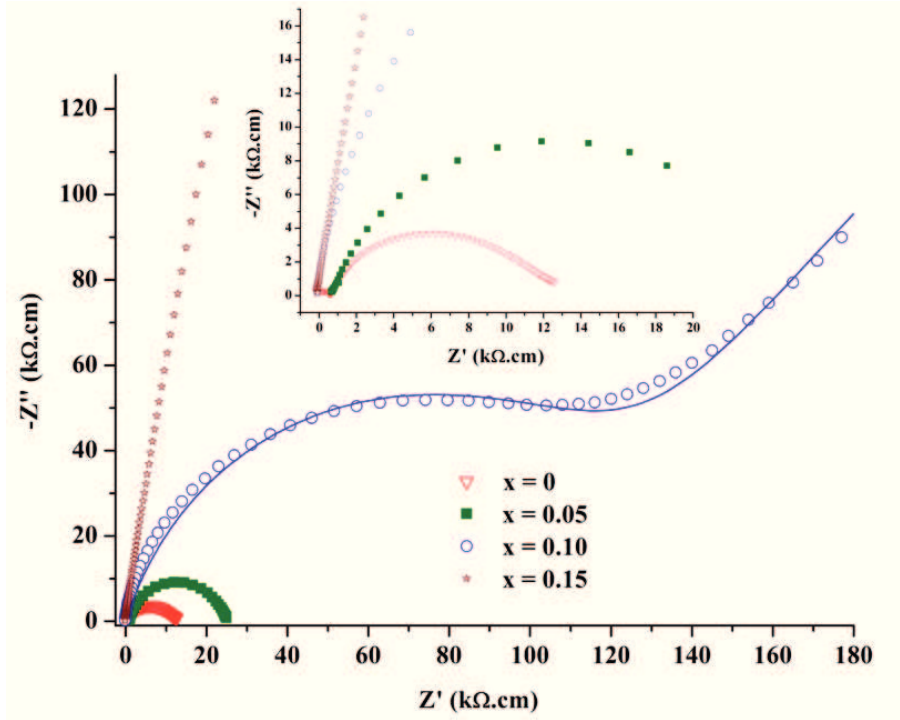


FIGURE 4.8 – Évolution dans le plan de Nyquist de l'impédance complexe de $Ba_{4-x}Sr_xY Mn_3O_{11.5}$ avec $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$, ces mesures ont été effectuées à température ambiante.

le composé non substitué à $115\,000\,\Omega\text{cm}$ pour $x = 0,10$. Le composé $x = 0,15$ possède une résistivité de grain tellement importante que seule une partie du demi cercle est visible sur le diagramme de Nyquist (la modélisation de ce composé n'a donc pas pu être exploitée). La résistivité des joints de grains, évoluent de la même manière, on observe d'ailleurs cette contribution uniquement pour les composés $x = 0$ et $x = 0,05$.

Les figures 4.9 et 4.10 montrent l'évolution de la permittivité et des tangentes de perte en fonction de la fréquence. Plus le taux de substitution est important et plus la permittivité de ces composés diminue. Elle passe de $20\,000$ pour $x = 0$ à 40 pour $x = 0,15$ (valeurs prises à $1\,\text{kHz}$ et à température ambiante). Les tangentes de perte suivent la même allure, étant donné que la résistivité globale de ces composés augmente linéairement avec le taux de substitution. Donc plus le composé est riche en strontium et plus les tangentes de perte sont faibles sur le domaine de fréquence analysé.

La chute drastique de ces deux grandeurs peut être expliquée par le modèle IBLC. En effet le composé non dopé, possède une forte permittivité régit principalement par ce modèle qui décrit des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants. Lorsque les grains deviennent trop résistifs, ce modèle ne « fonctionne » plus et les permittivités associés sont nettement moins élevées.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Composé | x = 0 | x = 0,05 | x = 0,10 | x = 0,15 |
|--------------------------------|--------|----------|-----------|----------|
| R_g (Ωcm) | 620 | 750 | 115 000 | - |
| C_g (nF) | 0,03 | 0,80 | 0,13 | - |
| α_g | 0,94 | 0,80 | 0,82 | - |
| R_{jg} (Ωcm) | 10 400 | 24 000 | 1 110 000 | - |
| C_{jg} (nF) | 32 | 14 | 14 | - |
| α_{jg} | 0,78 | 0,83 | 0,65 | - |

TABLE 4.4 – Résistances et capacités, des grains et des joints de grains, obtenus par modélisation de l'impédance complexe par le modèle de Cole-Cole.

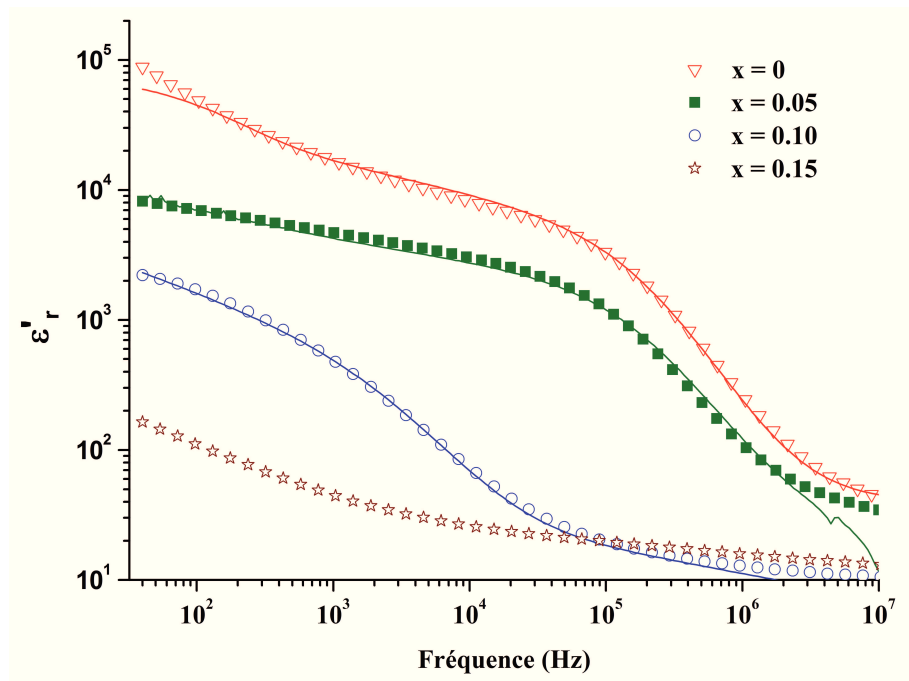


FIGURE 4.9 – Évolution de la permittivité de $Ba_{4-x}Sr_xY Mn_3O_{11,5}$ en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante.

iii) Conclusion

Les composés $Ba_{4-x}Sr_xY Mn_3O_{11,5}$ avec $x = 0,05$; $0,10$ et $x = 0,15$, ont été synthétisés par voie citrate modifiée. Ces différents composés sont monophasés, et les paramètres de maille correspondant diminuent avec le taux de substitution. Ceci nous indique que le strontium est correctement substitué à la place du baryum, car son rayon ionique est plus faible. Les micro-structures des ces échantillons sont globalement identiques (taille de grains et densité), cependant les propriétés diélectriques sont considérablement modifiées par ces substitutions. La permittivité de ces composés chute lorsque le taux de strontium augmente, sans doute parce que les résistances de grains sont augmentées d'un facteur 150. Ces résultats d'impédance complexe confirment que ces matériaux sont majoritairement gouvernés par le modèle IBLC.

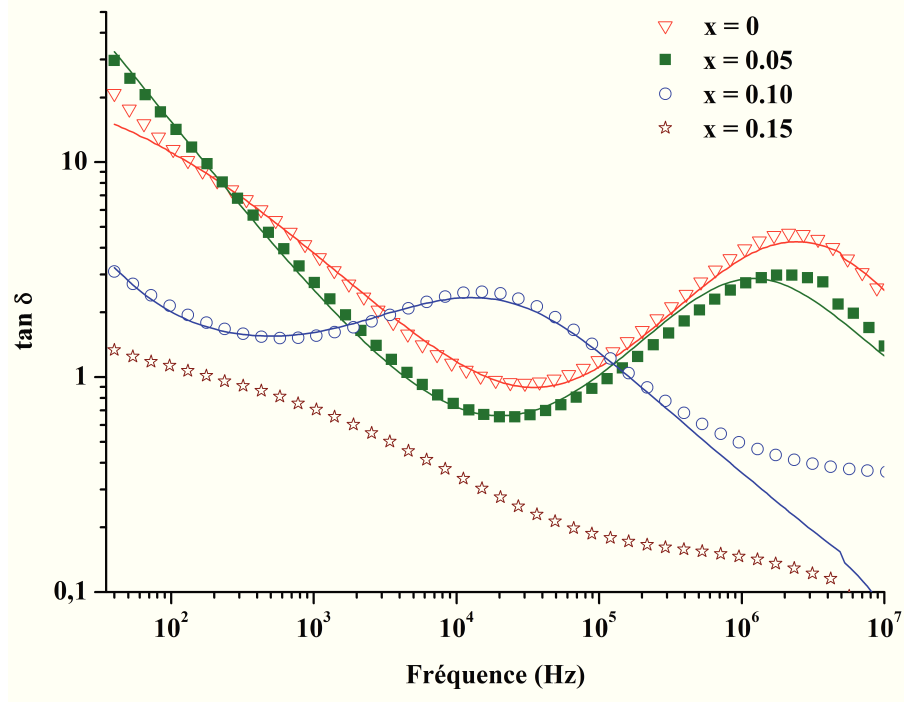


FIGURE 4.10 – Évolution de la tangente de perte de $Ba_{4-x}Sr_xYMn_3O_{11.5}$ en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante

c) Conclusion sur les substitutions réalisées sur le site A

Les configurations électroniques du calcium et du strontium sont proches de celles du baryum :

- Ba^{2+} : 5p6 (coordination XII) $r = 1,61 \text{ \AA}$
- Sr^{2+} : 4p6 (coordination XII) $r = 1,44 \text{ \AA}$
- Ca^{2+} : 3p6 (coordination XII) $r = 1,34 \text{ \AA}$

Et tout comme ce dernier, ces deux cations possèdent uniquement des degrés d'oxydation +2. Donc l'incorporation de ces deux éléments sur le site du baryum n'engendre pas de lacunes d'oxygène. La diminution du paramètre de maille c , observée pour ces deux substitutions permet alors de confirmer la présence de ces cations dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11.5\pm\delta}$. Ces deux composés substitués conservent une structure de type pérovskite hexagonale 12R.

L'analyse de la micro-structure des ces divers échantillons ne révèle pas de différence, aussi bien pour les densités que pour les tailles de grains observés. En revanche, malgré les similitudes entre ces trois cations, les mesures d'impédance complexe montrent une diminution croissante des propriétés diélectriques de ces matériaux, avec le taux de substitution. En effet les résistances des grains et des joints de grains augmentent considérablement avec ces taux. Tout comme l'explique Schmidt *et al.*, il est possible d'attribuer ces évolutions à la modification du volume de maille et aux diverses microdéformations qui en résultent [163].

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

Les diverses propriétés de ces composés (permittivité et tangente de perte) sont majoritairement gouvernées par le modèle IBLC. L'augmentation de la résistance des grains, même si elle est accompagnée par celle des joints de grains, suffit donc à provoquer une diminution de ces propriétés.

4.1.2 Substitution cationique sur le site B : AA'BO

Cette sous partie traitera principalement des différentes substitutions qui ont été réalisées sur le site B, site du manganèse. Comme la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ comporte deux sites cristallographiques distincts pour le manganèse, nous avons supposé que les substitutions se font sur les deux sites, Mn1 et Mn2, avec une occupation équivalente à celle du manganèse : $2/3$ Mn1 - $1/3$ Mn2.

a) Substitution au Cuivre

Le cuivre a été l'un des premiers éléments de transition choisi pour substituer le manganèse (Mn^{4+} : coordinence (VI), configuration électronique $3d8$ et $r_{ionique} = 0,530$ Å [142]). Cet élément, possède plusieurs degrés d'oxydation et pour chacun d'entre eux le cuivre existe en coordinence (VI), acceptant donc une configuration octaédrique :

- Cu^+ : configuration électronique $3d10$, $r_{ionique} = 0,770$ Å
- Cu^{2+} : configuration électronique $3d9$, $r_{ionique} = 0,730$ Å
- Cu^{3+} : Low-spin, configuration électronique $3d8$, $r_{ionique} = 0,540$ Å

Les différents rayons ioniques sont issus de la table de Shannon [142].

Mais comme il n'existe pas de degré d'oxydation +4 pour le cuivre, cette substitution devrait théoriquement être accompagnée de lacunes d'oxygène, ce qui pourrait alors modifier la conductivité des grains et ainsi changer la réponse diélectrique de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Cette substitution conduit donc à la formule brute suivante : $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$.

i) Présentation

Afin de bien mettre en évidence le rôle du cuivre dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, différents taux de substitutions ont été réalisés : $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$ avec $x = 0,002$; $0,005$; $0,01$; $0,02$ et $0,04$. Les différentes compositions réalisées ont été contrôlées par EDS ainsi que par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry), au CEA le Ripault.

ii) Structure et microstructure

Tous les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X, afin de s'assurer des phases cristallisées en présence et pour pouvoir comparer les différents paramètres de mailles obtenus des divers affinements. La figure 4.11 montre les différents diagrammes de rayons X, pour tous les échantillons synthétisés. Ces diffractogrammes ont été réalisés sur un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO (mode Bragg-Brentano) équipé d'un détecteur X'Celerator utilisant le rayonnement X du cuivre, $\lambda = 1,5405(1)$ Å. Les mesures ont été réalisées entre 10 et 150° , avec un pas de $0,013^\circ$ et un temps d'acquisition de 12 secondes. Toutes les modélisations ont été effectuées avec le logiciel FullProf et l'interface WinPlotr

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

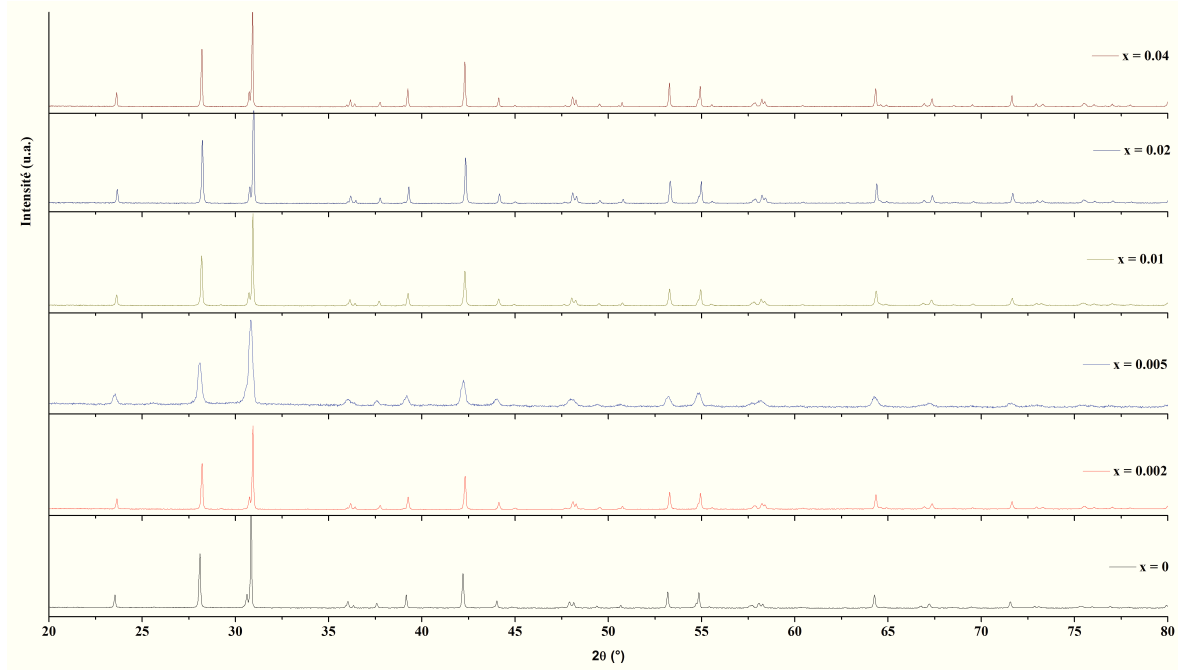


FIGURE 4.11 – Diagrammes rayons X de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$ avec $x = 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04$, réalisés à température ambiante.

[92], le profil de raie utilisé est le Pseudo-Voigt et quelques paramètres modélisés, sont listés dans le tableau 4.5.

Les diffractogrammes présentés figure 4.11, montrent la présence d’une phase unique car toutes les raies peuvent être indexées avec le groupe d’espace $R\bar{3}m$. Le diagramme de rayons X de $Ba_4YMn_{2,99}Cu_{0,01}O_{11,5\pm\delta}$, modélisé, est présenté à titre d’exemple, sur la figure 4.12. On peut observer sur cette figure, le diagramme expérimental (ligne rouge), la modélisation (ronds noirs) ainsi que la différence entre les deux (ligne bleue).

Tout comme pour le composé non substitué, il est possible de calculer le facteur de Goldschmidt, traduisant la stabilité de ces pérovskites hexagonales, il est donné, pour

| Composition | x = 0 | x = 0,002 | x = 0,005 | x = 0,01 | x = 0,02 | x = 0,04 |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| a (Å) | 5,7910(8) | 5,7908(2) | 5,7895(2) | 5,7907(4) | 5,7892(9) | 5,7904(4) |
| c (Å) | 28,662(0) | 28,654(6) | 28,654(1) | 28,649(7) | 28,644(8) | 28,617(9) |
| Volume (Å ³) | 832,077(8) | 831,991(0) | 831,770(4) | 831,758(5) | 831,632(9) | 831,272(6) |
| R_{Bragg} | 5,35 | 7,10 | 7,06 | 9,80 | 9,03 | 8,77 |
| χ^2 | 3,52 | 1,23 | 1,53 | 1,15 | 1,20 | 1,18 |
| t | 1,05235 | 1,05235 | 1,05235 | 1,05234 | 1,05233 | 1,05230 |
| densité | 83 % | 79 % | 82 % | 83 % | 81 % | 77 % |

TABLE 4.5 – Paramètres structuraux de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$ issus des affinements des diagrammes de rayons X et facteur de tolérance de Goldschmidt (**t**).

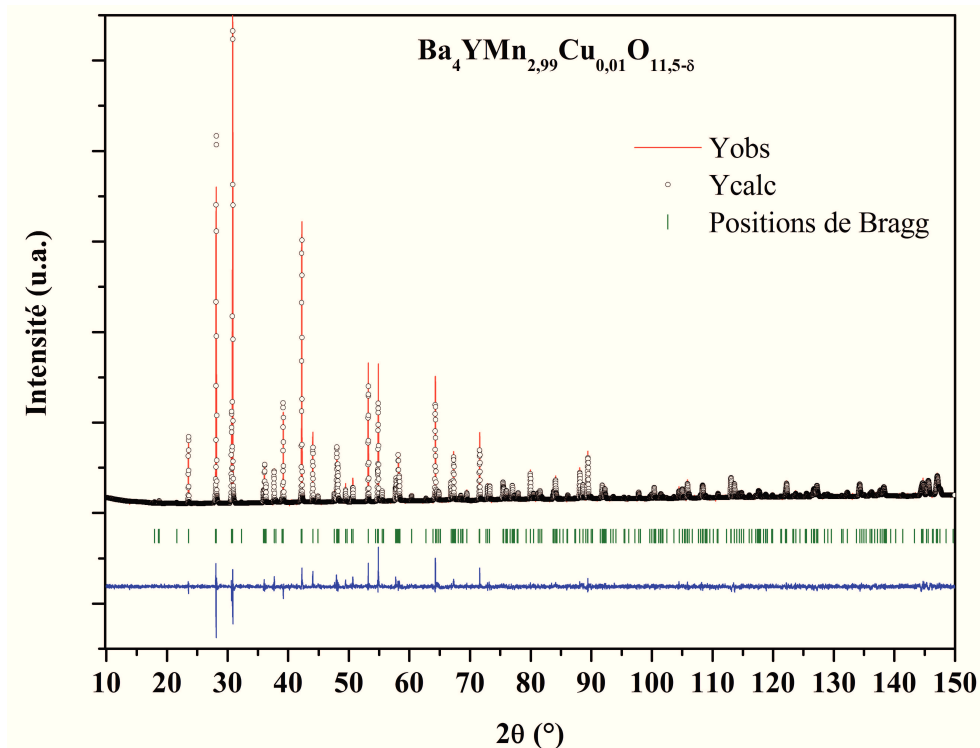


FIGURE 4.12 – Diagrammes expérimental et modélisé de $Ba_4YMn_{2.99}Cu_{0.01}O_{11.5\pm\delta}$ mesuré à température ambiante.

$Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11.5\pm\delta}$, par la relation suivante [22] :

$$t = \frac{r_{Ba} + r_O}{\sqrt{2}(\frac{1}{4}r_Y + \frac{3-x}{4}r_{Mn} + \frac{x}{4}r_{Cu} + r_O)} \quad (4.2)$$

Les facteurs de tolérance de Goldschmidt ont été calculés en considérant les rayons ioniques suivant (selon la table de Shannon [142]), $r_{Ba} = 1,61 \text{ \AA}$, $r_Y = 0,90 \text{ \AA}$, $r_{Mn} = 0,53 \text{ \AA}$, $r_{Cu} = 0,54 \text{ \AA}$ et $r_O = 1,40$; ils sont listés dans le tableau 4.5. Les facteurs t ainsi calculés, vont de 1,05235 pour $x = 0$ à 1,05230 pour $x = 0,04$. Le fait que les valeurs de t soient si proches les unes des autres, nous indiquent qu'il n'y a pas de modification structurale importante au cours du dopage. Et comme elles sont toutes supérieures à 1 tous les composés réalisés conservent une structure hexagonale stable.

Les différents paramètres de maille déduits de l'affinement de ces diagrammes de rayons X sont listés dans le tableau 4.5. Le paramètre a reste pratiquement constant quelque soit le taux de substitution, il est minimum pour $x = 0,02$ avec $5,7892(9) \text{ \AA}$ et maximum pour $x = 0$ avec $5,7910(8) \text{ \AA}$. Cependant le paramètre c et par conséquent le volume de maille, diminuent lorsque le taux de substitution augmente (confère figure 4.13). Le paramètre c passe de $28,662(0) \text{ \AA}$ pour $x = 0$ à $28,617(9) \text{ \AA}$ pour $x = 0,04$. Cette diminution ne peut pas s'expliquer uniquement par l'incorporation du cuivre dans la structure, car les rayons ioniques du cuivre (Cu^+ , Cu^{2+} et Cu^{3+}) sont tous supérieurs à celui du manganèse.

Afin de mieux interpréter cette diminution, des mesures de spectrométrie photoélectro-

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

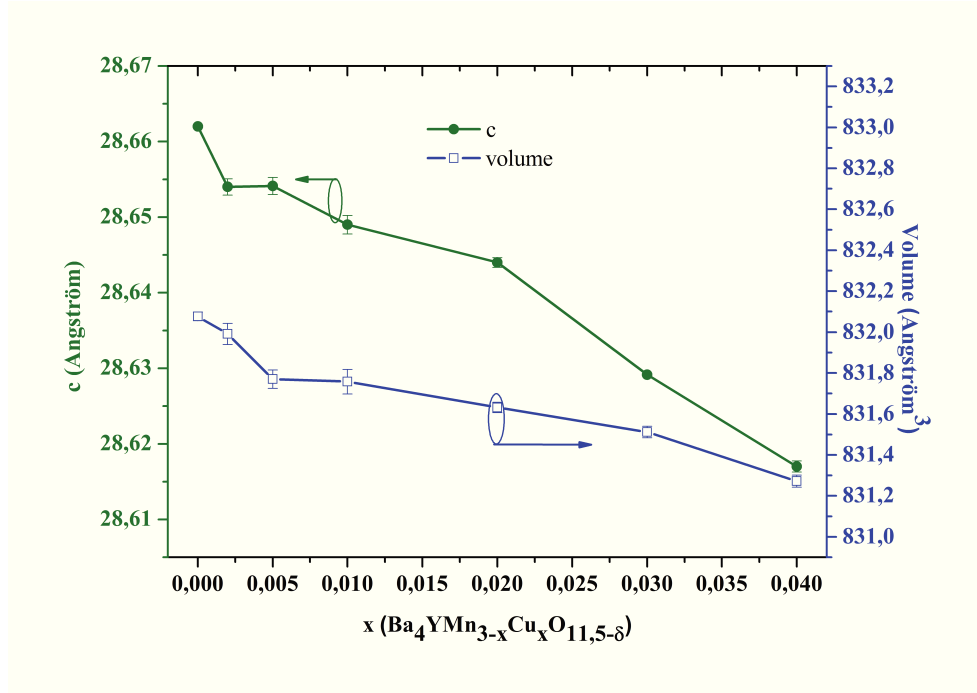


FIGURE 4.13 – Evolution du paramètre de maille c , et du volume de maille en fonction du taux de substitution (x).

nique X (XPS) ont été réalisées sur tous ces échantillons. Les spectres XPS de l'ensemble des échantillons ont été analysés sur tout le domaine d'énergie afin de s'assurer de la pureté chimique de la surface. Les seuls éléments donnant un signal sont le baryum, l'yttrium, le manganèse et l'oxygène. Le cuivre, même pour les échantillons les plus substitués, ne montre aucune raie. Ceci est sans doute attribuable aux très faibles taux de substitution. Sinon aucune autre raie n'est visible sur l'ensemble des spectres, confirmant donc une bonne pureté de la surface des échantillons.

La figure 4.14 illustre seulement les spectres du manganèse pour les différents échantillons réalisés. Tout comme pour le composé pur, les spectres du manganèse se décomposent en une raie principale à ≈ 642 eV, correspondant à la transition $2p_{3/2}$ ainsi qu'une raie satellite à ≈ 654 eV, correspondant à la transition $2p_{1/2}$. L'écart énergétique entre ces deux raies est d'environ 12 eV, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues par le calcul, par Gupta et Sen [147, 97, 98]. On constate que la modélisation de ces deux raies est complexe, notamment en raison du nombre important de multiplets nécessaires. En effet le spectre de $Mn2p_{3/2}$ ainsi que le spectre de $Mn2p_{1/2}$ nécessitent pour chaque degré d'oxydation 5 multiplets, chacun étant séparé de 1 eV.

Pour le composé non substitué ($x = 0$), l'énergie de liaison correspondant à la première raie ($Mn2p_{3/2}$) est comprise entre 641,7 eV et 646,7 eV. Et comme il a pu être montré dans le chapitre III, la modélisation de ces deux raies conduit à un degré d'oxydation moyen de +4 pour le manganèse.

L'incorporation du cuivre dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, modifie la position

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

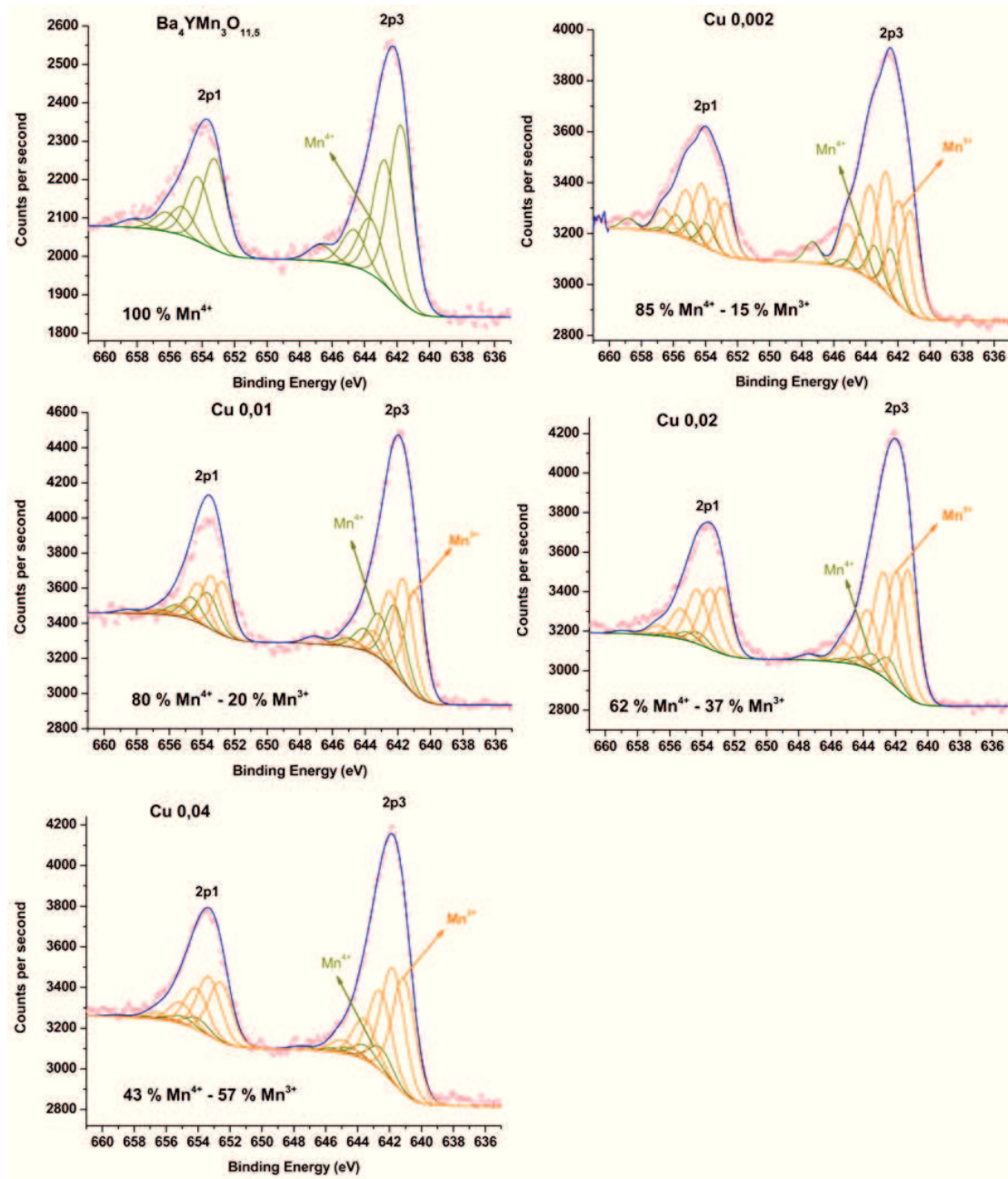


FIGURE 4.14 – Spectres XPS de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11.5\pm\delta}$, centré sur l'énergie de liaison correspondant aux spectres du manganèse $Mn2p_{1/2}$ et $Mn2p_{3/2}$.

de ces deux raies, les décalant progressivement vers les basses énergies. Ceci indique l'apparition d'un état mixte Mn^{3+} , Mn^{4+} . Il est donc nécessaire d'incorporer les 5 multiplets du Mn^{3+} à ceux déjà présents afin de modéliser au mieux les spectres expérimentaux. Les différents paramètres indispensables à cette simulation, telles que les énergies de liaison, les largeurs à mi-hauteur relative ainsi que les intensités relatives de chaque multiplet, sont

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

listés et comparés aux valeurs calculées par Gupta et Sen dans le tableau 4.6 [97, 98].

On constate que plus le taux de cuivre augmente plus le ratio Mn^{3+}/Mn^{4+} augmente, ce qui va alors induire des lacunes d'oxygènes au sein de la structure. L'augmentation croissante du nombre de lacunes avec l'augmentation du taux de substitution pourrait alors expliquer la diminution du paramètre c ainsi que du volume de maille constaté précédemment.

Les différents échantillons ont été analysés par MEB, afin de confirmer d'une part les densités calculées (listées dans le tableau 4.5), et d'autre part de contrôler la taille des différents grains. Le tableau 4.7 regroupe les micrographies de tous les échantillons synthétisés. Bien que tous ces composés aient subis le même cycle thermique de recuit, le composé $x = 0,04$ présente la densité la plus faible 77 %. Il affiche également des grains en forme de bâtonnet que les autres compositions ne possèdent pas. Les tailles de grains observées sont toutes comprises entre 1 et 3 μm , en dehors du composé $x = 0,02$ qui présente des grains de plus petite taille (moyenne $\approx 0,7 \mu m$).

Suite à ces caractérisations micro-structurales, nous avons observé ces échantillons par microscopie électronique en transmission, de manière à contrôler la qualité de l'empilement. Les clichés et photographies présentés par la suite, sont issus du composé $x = 0,01$.

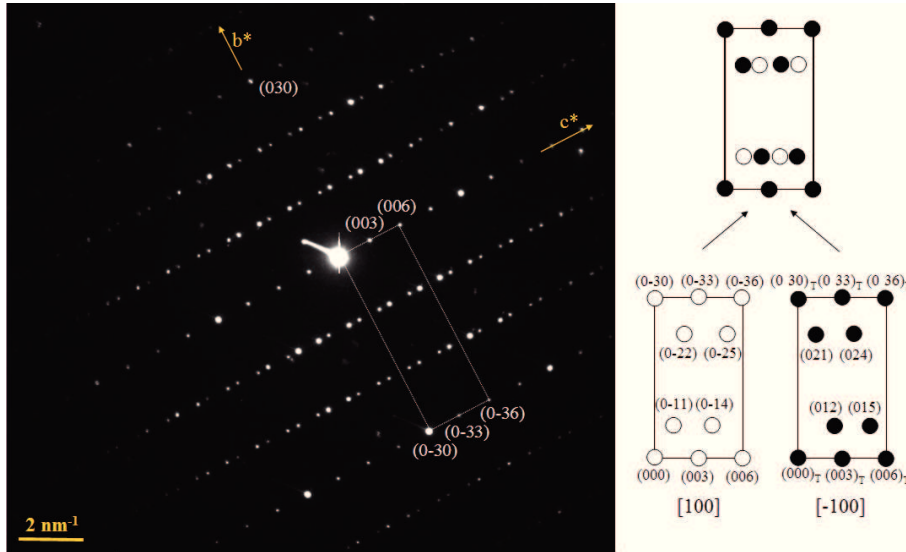


FIGURE 4.15 – Cliché de diffraction électronique de $Ba_4Y Mn_{2,99} Cu_{0,01} O_{11,5\pm\delta}$, révélant une double structure. Les deux séries de taches de diffraction peuvent être indexées séparément selon les axes de zone $[100]$ et $[-100]$, comme l'explique le schéma représenté à droite de ce cliché.

Le cliché présenté sur la figure 4.15 est orienté selon l'axe de zone $[100]$. Ce cliché met en évidence la présence d'un défaut d'empilement, il est caractérisé par la présence de double tache de diffraction. Théoriquement et selon les conditions d'extinction autorisées par le groupe d'espace, la deuxième série de tache ne devrait pas être visible. Il est cependant possible d'indexer ces deux séries séparément selon les axes de zones $[100]$ et $[-100]$ comme l'explique le schéma à droite de la figure 4.15. Tout comme pour le composé non dopé,

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Paramètres de modélisation expérimentaux et calculés des différents multiplets de Mn^{4+} | | | | | | | |
|---|-------------------------|--------|-----------|----------|----------|----------|----------------|
| Mn2p | | x = 0 | x = 0,002 | x = 0,01 | x = 0,02 | x = 0,04 | Gupta et Sen** |
| 3/2A | Énergie de liaison (eV) | 641,75 | 642,43 | 642,15 | 642,42 | 642,55 | 641,90 |
| | Intensité (%) | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | FWHM* (%) | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 3/2B | Énergie de liaison (eV) | 642,75 | 643,43 | 643,15 | 643,42 | 643,55 | 642,90 |
| | Intensité (%) | 71,0 | 77,5 | 66,2 | 72,3 | 65,0 | 66,7 |
| | FWHM* (%) | 98,9 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 3/2C | Énergie de liaison (eV) | 643,65 | 644,33 | 644,05 | 644,32 | 644,45 | 643,80 |
| | Intensité (%) | 31,0 | 82,5 | 32,3 | 33,3 | 30,0 | 33,3 |
| | FWHM* (%) | 99,5 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 3/2D | Énergie de liaison (eV) | 644,65 | 645,33 | 645,05 | 645,32 | 645,45 | 644,80 |
| | Intensité (%) | 21,0 | 17,5 | 13,8 | 16,6 | 20,0 | 13,5 |
| | FWHM* (%) | 98,4 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 3/2E | Énergie de liaison (eV) | 646,75 | 647,33 | 647,11 | 647,38 | 647,51 | 646,80 |
| | Intensité (%) | 9,0 | 45,0 | 10,8 | 27,7 | 15,0 | 23,3 |
| | FWHM* (%) | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Paramètres de modélisation expérimentaux et calculés des différents multiplets de Mn^{3+} | | | | | | | |
| Mn2p | | x = 0 | x = 0,002 | x = 0,01 | x = 0,02 | x = 0,04 | Gupta et Sen** |
| 1/2A | Énergie de liaison (eV) | - | 641,23 | 640,95 | 641,22 | 641,10 | 640,70 |
| | Intensité (%) | - | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | FWHM* (%) | - | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 1/2B | Énergie de liaison (eV) | - | 641,93 | 641,65 | 641,92 | 641,79 | 641,40 |
| | Intensité (%) | - | 101,0 | 100,0 | 91,0 | 100,0 | 100,0 |
| | FWHM* (%) | - | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 1/2C | Énergie de liaison (eV) | - | 642,73 | 642,45 | 642,72 | 642,59 | 642,30 |
| | Intensité (%) | - | 117,5 | 74,3 | 82,0 | 69,0 | 135,0 |
| | FWHM* (%) | - | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 1/2D | Énergie de liaison (eV) | - | 643,73 | 644,45 | 643,72 | 643,59 | 643,10 |
| | Intensité (%) | - | 91,76 | 23,0 | 46,0 | 36,0 | 70,0 |
| | FWHM* (%) | - | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 1/2E | Énergie de liaison (eV) | - | 645,13 | 644,85 | 645,12 | 644,99 | 644,90 |
| | Intensité (%) | - | 43,5 | 6,0 | 15,0 | 11,0 | 30,0 |
| | FWHM* (%) | - | 100,0 | 128,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| % Mn^{4+} | | 100 % | 85 % | 83 % | 80 % | 62 % | 18 % |
| * : FWHM = Full Width at Half maximum = Largeur à mi-hauteur | | | | | | | |
| ** : Gupta et sen [97, 98] | | | | | | | |

TABLE 4.6 – Paramètres de modélisation des spectres XPS du manganèse pour $Ba_4Y Mn_{3-x} Cu_x O_{11,5 \pm \delta}$.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

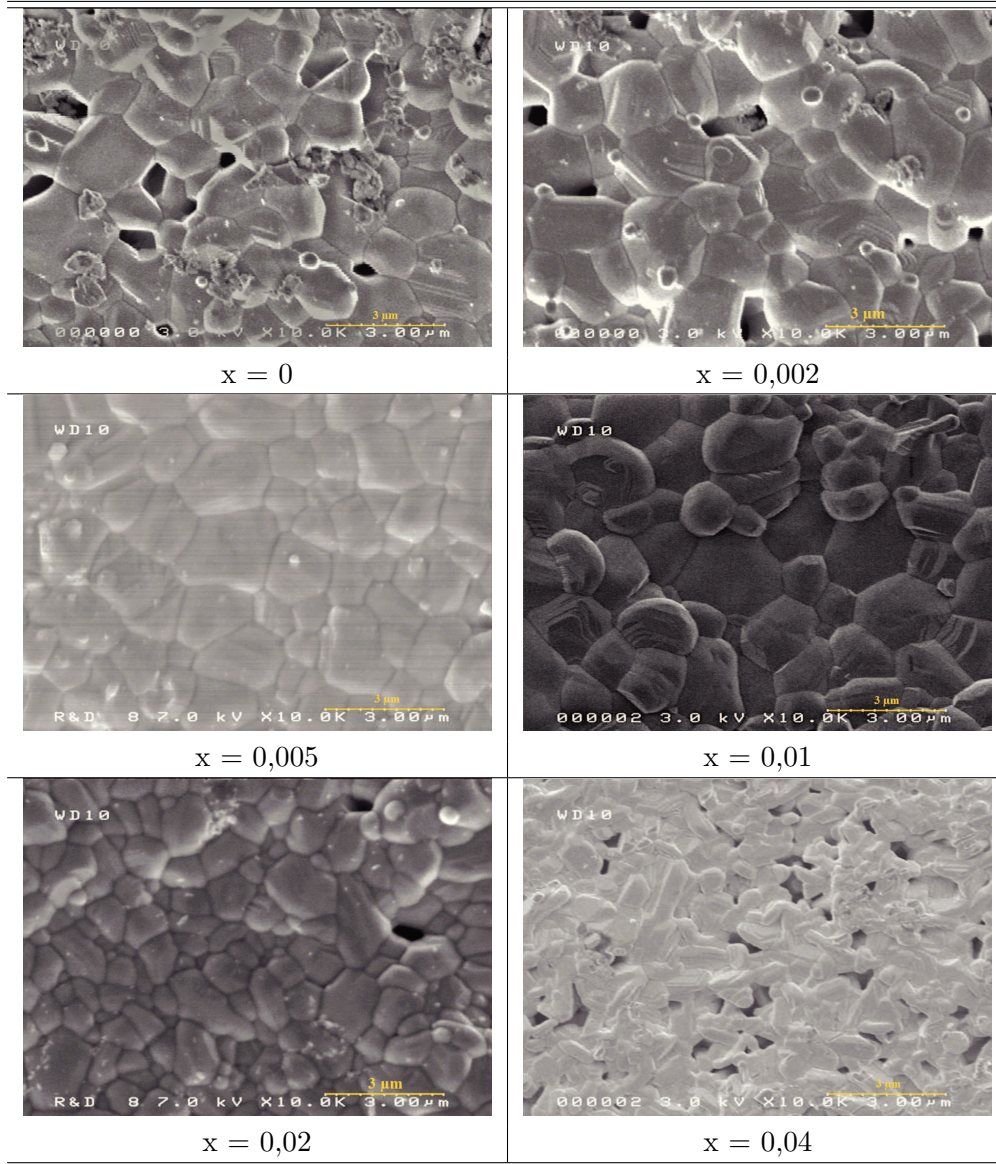


TABLE 4.7 – Photographies MEB de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$, grossissement 10 000.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

la présence de ces deux clichés de diffraction superposés révèle l'existence d'une structure jumelée (« obverse / reverse ») provenant d'un défaut d'empilement. Ce défaut peut être de type hexagonal (*h*) si l'anomalie d'empilement a lieu suivant des liaisons par les faces ou de type cubique (*c*) si elle a lieu suivant des liaisons par les sommets.

L'image de microscopie haute résolution présentée sur la figure 4.16 est orientée selon l'axe de zone $[100]$. Cette image issue de la même cristallite que le cliché de diffraction, met clairement en évidence la présence de deux défauts. Un premier localisé en haut de l'image et grossit sur la partie supérieure droite (a) et un second zoomé sur la partie inférieure droite (b).

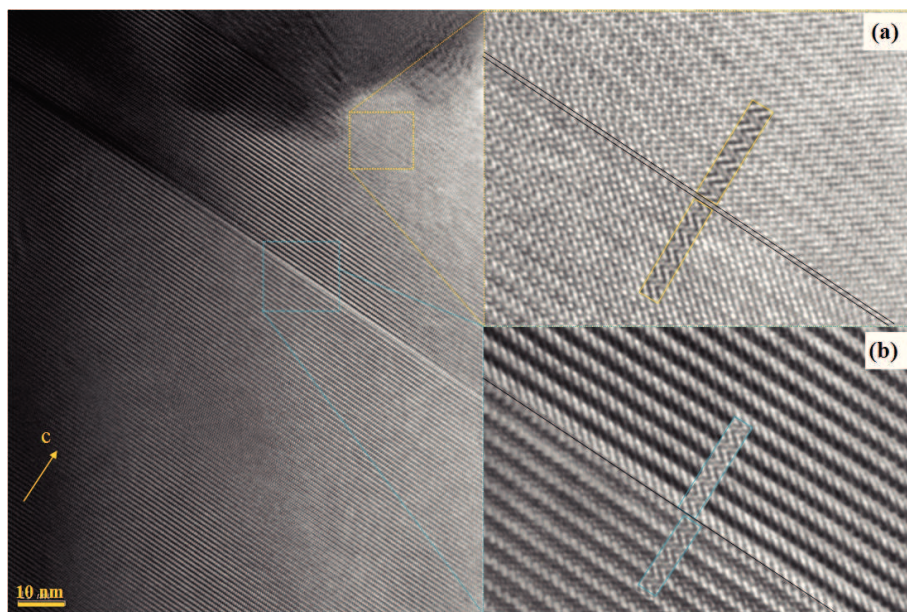


FIGURE 4.16 – Images de microscopie électronique haute résolution suivant l'axe de zone $[100]$. A droite de cette image (a) est présenté un grossissement du premier défaut avec deux simulations (défocus = 15 nm et épaisseur = 3,50 nm). L'image (b) est relative au deuxième défaut, les images de simulation superposées à cette photographie ont été obtenues avec un défocus de 14 nm et une épaisseur de 4,66 nm.

Les images simulées, superposées à l'image expérimentale permettent d'identifier le type de défaut présent dans $Ba_4YMn_{2.99}Cu_{0.01}$.

On observe sur le grossissement, image (a), que les domaines de part et d'autre du défaut ont en commune l'axe **c**, cependant les vecteurs **a** et **b** sont désorientés d'un domaine à l'autre mais ils peuvent se déduire par un « pseudo-miroir » (ou plan de macle). Ce défaut peut donc se définir comme étant une macle par mériédrie de motif. Les images simulées mettent en évidence un empilement différent au niveau du trimère Mn_3O_{12} . L'empilement selon l'axe **c** devient alors ...cch**h**cc... et le trimère Mn_3O_{12} devient alors localement Mn_4O_{15} . Comme ce défaut est présent au niveau de ce trimère, il est du type (*h*). Une représentation schématique de ce défaut est présentée sur la figure 4.17 (a).

Le deuxième défaut observé sur l'image TEM haute résolution et grossit sur l'image

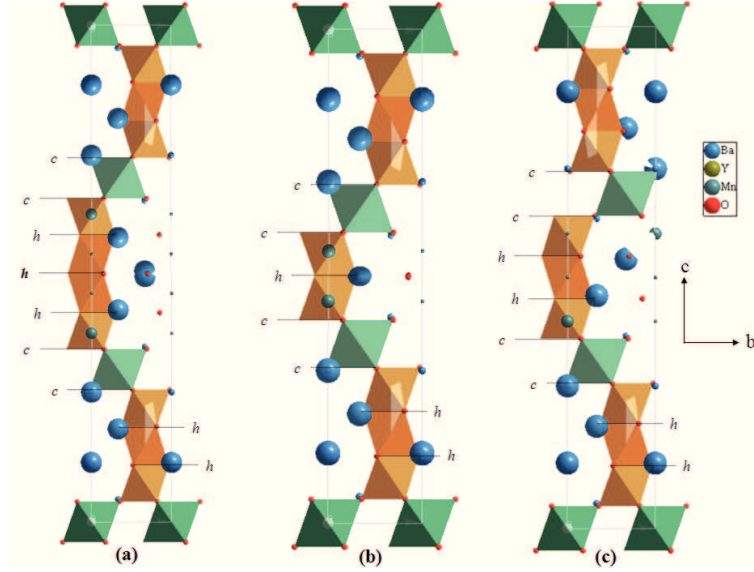


FIGURE 4.17 – Représentation schématique des deux défauts mis en évidence sur l'image de microscopie électronique à haute résolution figure 4.16 ainsi que de la maille de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ sans défauts (c). Ces trois figures sont des projections de $Ba_4YMn_{2,99}Cu_{0,01}O_{11,5\pm\delta}$ selon $[100]$.

(b) peut également être caractérisé comme une macle. Cependant l'empilement mis en évidence par les images simulées décrit un empilement différent que dans le cas d'un empilement « idéal ». L'empilement selon l'axe c devient alors ...cchcc... et le trimère Mn_3O_{12} devient alors localement Mn_2O_9 . Ce défaut a également été localisé au niveau de ce trimère, il est donc du type (h). Une représentation schématique de ce défaut est présenté sur la figure 4.17 (b).

Bien que les profils de raies expérimentaux et calculés (des diagrammes de rayons X) soient parfaitement en accord (pas d'épaule visible sur les raies (001)), les analyses menées par MET mettent en évidence de nombreux défauts d'empilements. Ce type de défaut est relativement courant, notamment dans les pérovskites possédant un axe cristalllographique privilégié. Ces défauts peuvent selon certains auteurs contribuer à l'effet IBLC [62, 82], et donc aux propriétés diélectriques.

iii) Propriétés électriques / magnétiques

La figure 4.18 montre à titre d'exemple l'évolution du signal RPE du composé $x = 0,04$, en fonction de la température, car tous les composés substitués possèdent une évolution identique de ce signal. Comme pour le composé non substitué (confère chapitre III), seul le manganèse donne un signal. Habituellement le cuivre (Cu^{2+} $S = 1/2$) donne un signal RPE aux alentours de $g = 2,0023$, de plus le cuivre donne généralement lieu à un motif caractéristique à quatre raies, dû à des interactions hyperfines des spins nucléaires et électroniques. Cependant les quantités de cuivre présentes dans ces échantillons sont trop faibles pour que celui-ci donne un signal visible. Bien que l'augmentation du taux de

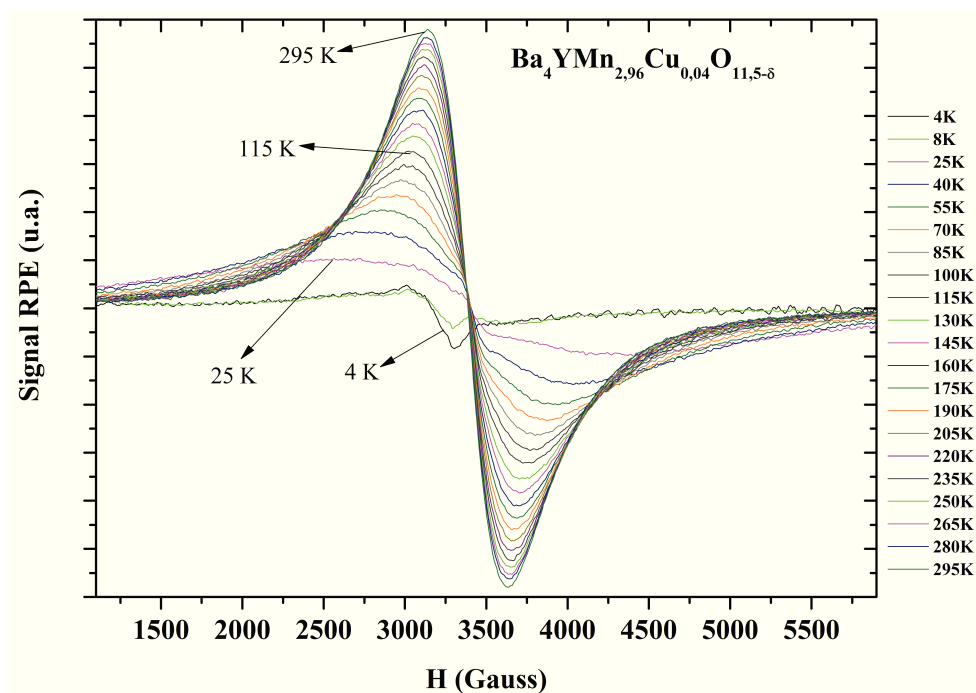


FIGURE 4.18 – Évolution du signal RPE de $Ba_4YMn_{2,96}Cu_{0,04}O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température

cuivre dans la structure engendre une quantité importante de Mn^{3+} , celui-ci ne semble pas modifier le signal RPE de ces composés.

L'évolution des spectres RPE en fonction de la température pour tous les échantillons synthétisés se traduit donc par un signal large centré sur $g \approx 1,98$ entre 300 et 35 K, valeur typique pour un manganèse au degré d'oxydation +4. L'évolution en température de ces spectres se traduit par un élargissement des raies entre 300 et ≈ 35 K (au lieu de 26 K pour le composé pur). En dessous de cette température, les raies deviennent toujours plus larges mais cette fois-ci, elles se déplacent faiblement vers les bas champs. Ceci indique donc, tout comme pour $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, qu'une transition magnétique s'opère, $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$ passe donc d'un état paramagnétique à un état antiferromagnétique, quelque soit la valeur de x (dans la plage étudiée) [150].

Cependant on constate que l'incorporation du cuivre dans la structure, et même avec des taux relativement faibles, modifie la température de transition. Il est possible de mieux appréhender cette évolution, en observant l'évolution de la double intégrale normalisée (D.I.N) en fonction de la température, figure 4.19. Les différentes intensités de ces courbes peuvent être attribuées au fait que les quantités de poudre utilisées pour les analyses ne sont pas strictement équivalente. On observe sur cette figure l'évolution des différents composés dopés et non dopés, en fonction de la température. L'allure générale de toutes ces courbes est identique, on observe qu'à partir de 300 K, l'intensité du signal augmente de façon continue avec la diminution de la température, présentant un maximum entre 26 et 35 K. Ce comportement est caractéristique de la nature du signal paramagnétique. Une fois le maximum atteint, lorsque la température continue à diminuer, l'intensité du signal

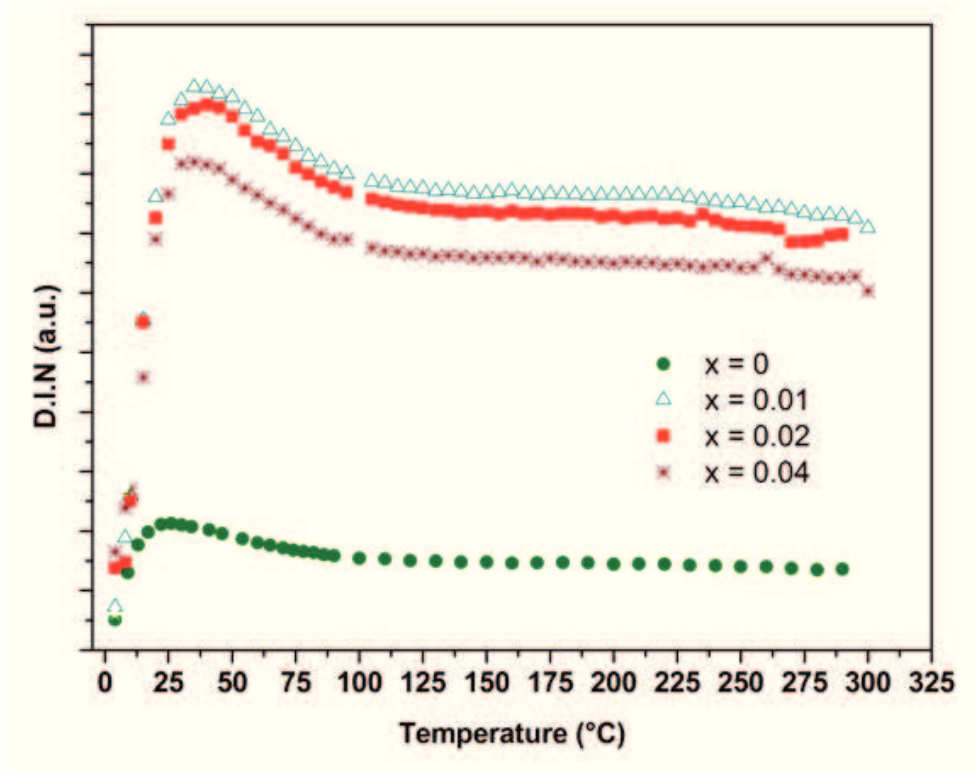


FIGURE 4.19 – Évolution du signal RPE en fonction de la température de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11.5\pm\delta}$, obtenue par la double intégration normalisée (DIN).

diminue. Cette forte baisse peut être associée à l'apparition du caractère antiferromagnétique. La température au maximum de ces courbes correspond donc à la température de Néel (T_N). Plus le taux de substitution augmente et plus la T_N augmente, ceci pourrait être attribué à la diminution de la force des interactions antiferromagnétiques observée au cours de ces substitutions.

La susceptibilité magnétique molaire (χ_m) de tous les échantillons, mesurée avec un champ magnétique extérieur de 1 Tesla entre 300 et 5 K est présentée figure 4.20. Est inséré sur cette figure l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (χ_m^{-1}), en fonction de la température. χ_m augmente lorsque la température diminue, mais aucune transition n'est observée sur ces différentes courbes, alors que la RPE nous indiquent clairement l'apparition d'une transition magnétique aux alentours de 30 K. Cependant l'évolution de χ_m^{-1} avec la température montre un changement de pente à ≈ 40 K. La loi de Curie-Weiss a donc été appliquée entre 300 et 40 K sur tous les composés, afin d'en déduire la constante de Curie (C), la température de Curie-Weiss (θ_{CW}), qui traduit le type d'interactions magnétiques, ainsi que le moment effectif par atomes de manganèse. Toutes ces valeurs sont listées dans le tableau 4.8.

Les températures de Curie-Weiss (θ_{CW}) de tous les échantillons dopés, sont largement négatives, elles vont de -234,11 K pour $x = 0,002$ à -170,07 K pour $x = 0,04$. Ces résultats suggèrent de fortes interactions antiferromagnétiques, qui comme pour le composé non

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

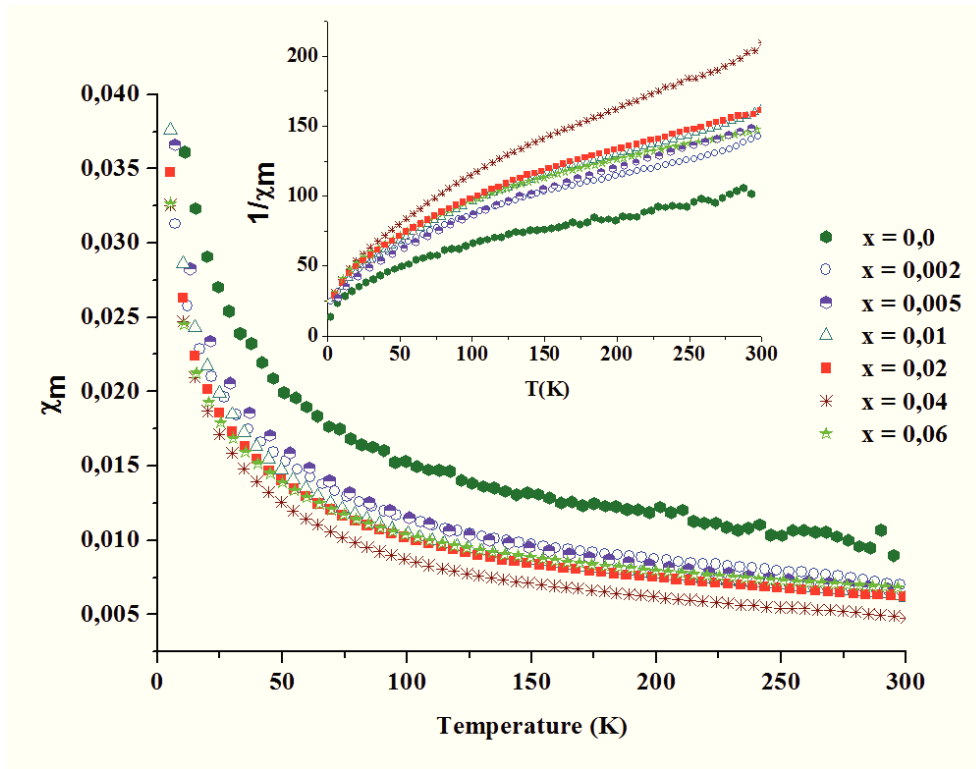


FIGURE 4.20 – *Susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour les composés dopés et non dopés. Figure en insert : l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température des échantillons précédemment cités.*

dopé, doivent avoir lieu entre les différents manganèses, présents dans le trimère Mn_3O_{12} . Pour le composé non substitué, le moment effectif calculé à partir de la constante de Curie (C) est de $3,76 \mu_B$, valeur en accord avec un manganèse au degré d'oxydation +4 ($3,9 \mu_B$), dans l'approximation d'un spin seul ($S = 3/2$). Cette valeur est également en accord avec l'équilibre de charge globale de $Ba_4^{2+}Y^{3+}Mn_3^{4+}O_{11,5}^{2-}$ et les mesures d'XPS.

L'arrangement des spins antiferromagnétiques conduit à un spin total de $3/2$ pour chaque trimère (seulement dans le cas où $x = 0$ car le manganèse est uniquement au degré d'oxydation +4). Il faut également noter que le moment effectif du manganèse diminue lorsque la concentration de cuivre augmente, allant jusqu'à $2,4 \mu_B$ pour $x = 0,04$. Le

| Composition | x = 0 | x = 0,002 | x = 0,005 | x = 0,01 | x = 0,02 | x = 0,04 |
|------------------------------|---------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| T_N (K) | 26 | 28 | - | 30 | 32 | 34 |
| C ($emu.Oe^{-1}.mol^{-1}$) | 5,31 | 3,81 | 3,79 | 3,30 | 3,10 | 2,29 |
| θ_{CW} (K) | -254,46 | -234,11 | -231,76 | -228,76 | -210,23 | -170,07 |
| $\mu_{effectif}$ (μ_B) | 3,76 | 3,18 | 3,17 | 2,96 | 2,87 | 2,47 |

TABLE 4.8 – *Paramètres issus des modélisations par la loi de Curie-Weiss et température de Néel déduits de la double intégrale normalisée (D.I.N).*

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

taux de substitution ne peut pas expliquer cette diminution si on considère seulement les moments effectifs de Mn^{3+} ($S = 2$) et celui de Cu^{2+} ($S = 1/2$) qui sont respectivement de $4,89 \mu_B$ et $1,73 \mu_B$, sachant que Cu^+ est diamagnétique.

Cependant, l'introduction du cuivre dans le trimère Mn_3O_{12} pourrait affaiblir les interactions qui existent entre les différents manganèses. Il peut être noté que contrairement à la RPE, ces mesures magnétiques ne permettent pas de mettre en évidence précisément les différentes températures de Néel, car la technique RPE mesure localement les interactions magnétiques. Et comme pour les mesures de diffraction neutronique, effectuées sur le composé non-substitué, la présence du cation diamagnétique Y^{3+} entre les trimères magnétiques Mn_3O_{12} , limite les interactions à longue distance (super échange) entre ces trimères.

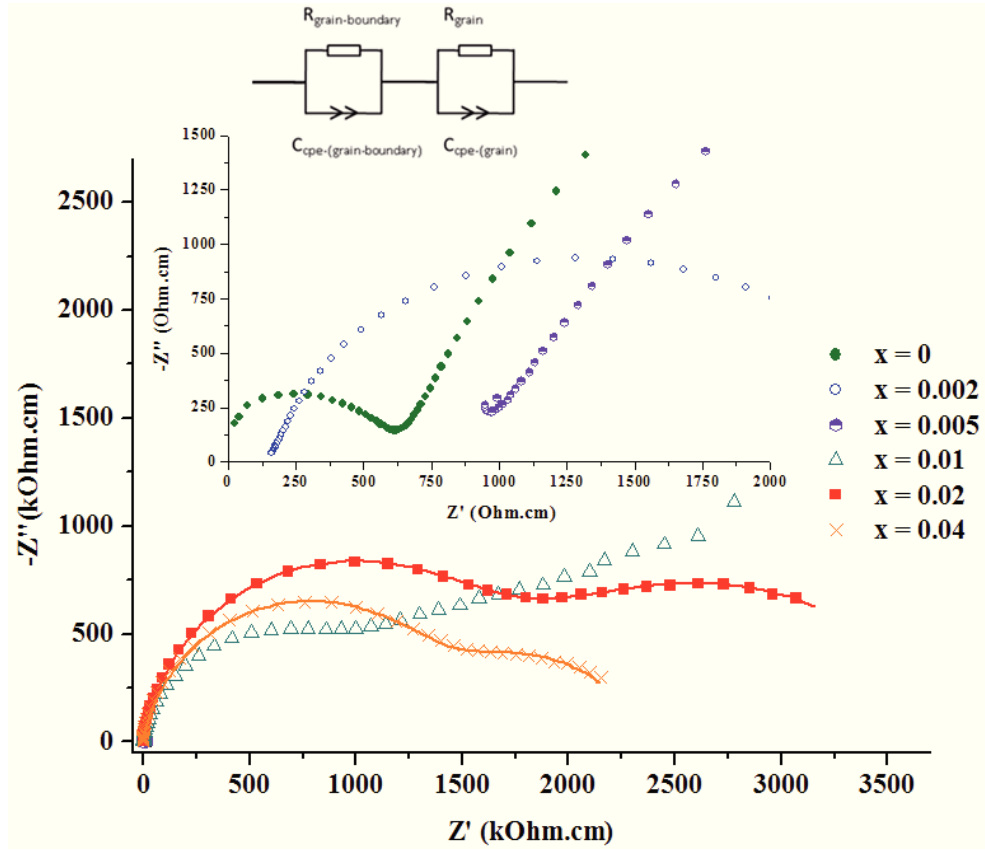


FIGURE 4.21 – Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance complexe de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$, mesuré à température ambiante. Les points correspondent aux résultats expérimentaux alors que les lignes continue représente la modélisation par le modèle de Cole-Cole. En insert figure le schéma électrique permettant l'application du modèle de Cole-Cole.

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre II, les mesures d'impédance complexe sont parfaitement adaptées à l'étude de ces matériaux, car elles permettent de bien séparer les différentes contributions présentes dans ces composés : les grains, les joints

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

de grains et les interfaces. Les figures 4.21, 4.22 et 4.23, montrent les résultats de spectroscopie d'impédance de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$, mesurés à température ambiante. Sur chacune de ces figures, les points correspondent aux résultats expérimentaux alors que les lignes continues sont issues d'un affinement réalisé par le modèle de Cole-Cole et le circuit présenté en insert figure 4.21 [106, 107].

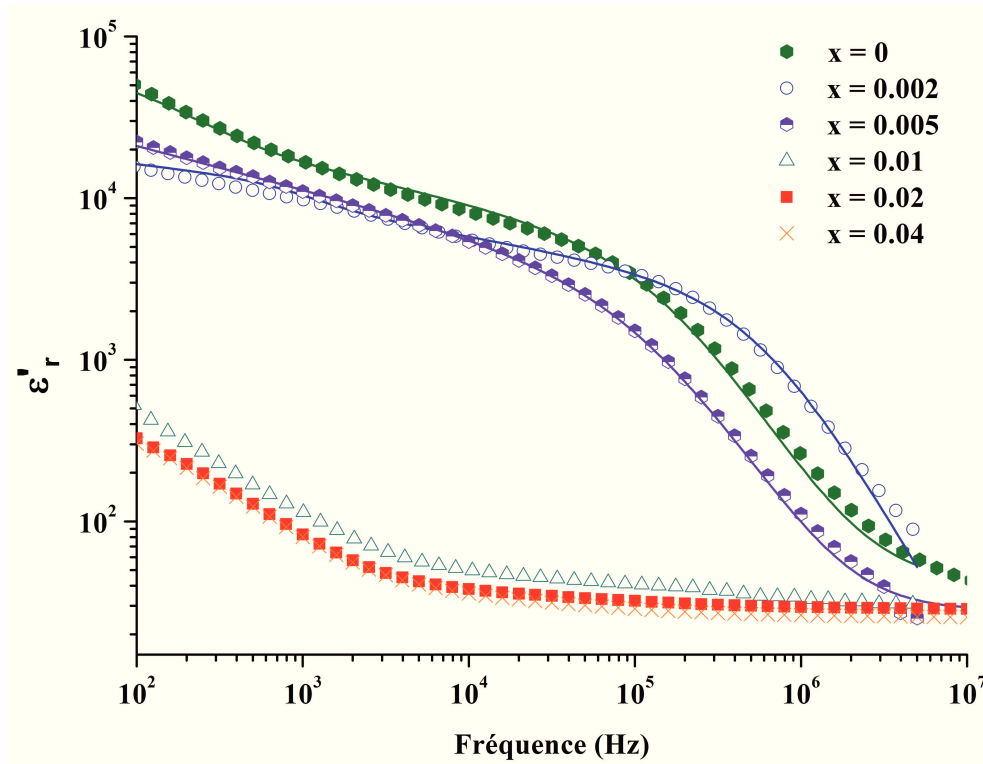


FIGURE 4.22 – Évolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ dopé et non dopé, mesures effectuées à température ambiante.

La figure 4.21 montre l'évolution dans le plan de Nyquist de l'impédance totale de tous les échantillons, en fonction de la fréquence (100 Hz - 10 MHz). Théoriquement cette représentation devrait faire apparaître trois demi-cercles pour chaque échantillon, relatif aux grains, joints de grains et aux interfaces, cependant la contribution correspondant aux interfaces n'est pas visible, ce qui est sans doute due à la trop faible gamme de fréquence balayée. Le deuxième demi-cercle, relatif aux grains, n'est pas non plus visible pour $x = 0,002$, car il faudrait mesurer cet échantillon au delà de 10 MHz et l'appareillage utilisé ne le permet pas. La résistivité du grain de cet échantillon a donc été déduite en estimant la valeur du décalage avec l'origine, confère insert figure 4.21. Ce composé est également le seul à posséder une résistivité de grain (150 Ωcm) plus faible que le composé non dopé (620 Ωcm) confère tableau 4.9. On peut également noter que ce composé, tout comme le composé non dopé possèdent une résistivité de joints de grains ≈ 20 fois plus importante que celle du grain.

Les autres échantillons, possèdent tous deux demi-cercles, permettant la détermination de $R_g C_g \alpha_g$. La résistivité des grains, des composés $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$ avec $x \geq 0,01$,

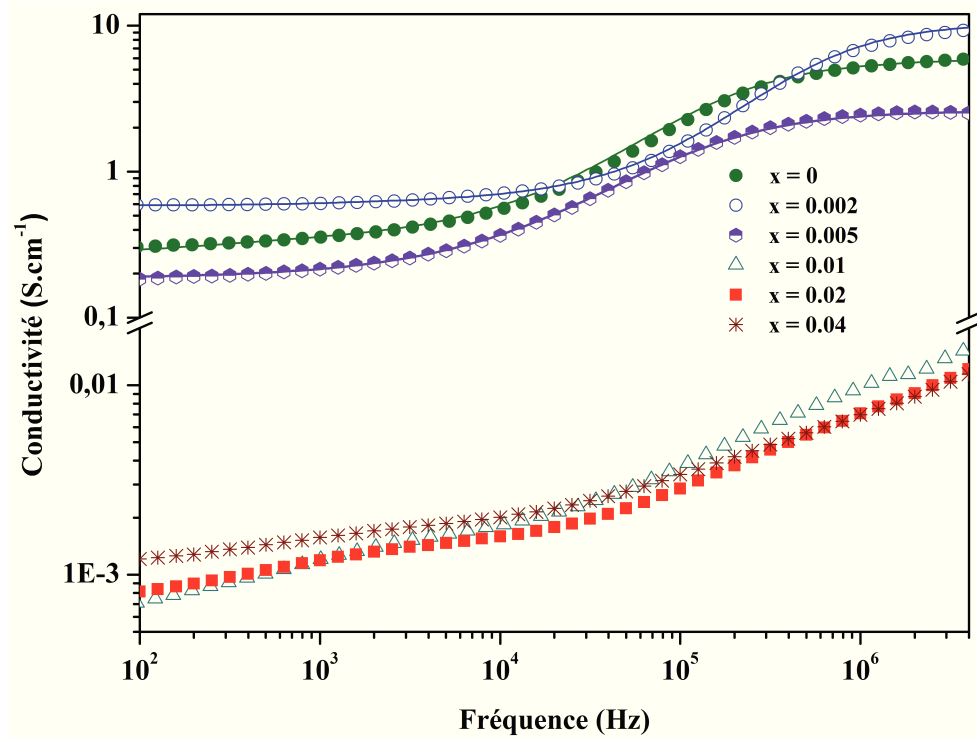


FIGURE 4.23 – Évolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ dopé et non dopé, mesures effectuées à température ambiante.

est au moins 1000 fois plus importante que la résistivité des grains de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ non dopé ou avec $x = 0,002$ et $x = 0,005$.

En observant toutes les courbes issues des mesures d'impédance complexe, on constate que les différents composés peuvent se scinder en deux groupes, un premier qui englobe les composés peu ou non substitués et un second qui regroupe les composés avec $x \geq 0,01$.

La figure 4.22 présente pour $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$, avec $x = 0 - 0,04$, l'évolution de la permittivité (ϵ'_r) en fonction de la fréquence. La figure 4.23 montre quant à elle l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence, pour les mêmes échantillons, ces deux courbes ont été obtenues à température ambiante.

Deux résultats sont intéressants à observer sur ces deux figures 4.22 et 4.23. Premièrement, le composé $x = 0,002$ est le seul composé à présenter une permittivité supérieure à celle du composé non dopé entre 100 kHz et 10 MHz. On observe par exemple que ce composé possède une permittivité de ≈ 800 à 1 MHz, alors que le composé non dopé, possède à la même fréquence une permittivité de 300. Cette composition permet également un gain sur la tangente de perte entre 40 kHz et 3 MHz. Ce résultat peut être intéressant pour de futures applications en micro-électronique, puisque le domaine de fréquence où le composé possède de meilleures propriétés est un domaine utilisé pour les condensateurs de découplage. Deuxièmement, il est intéressant de constater que l'incorporation, même faible ($x = 0,01$), de cuivre dans cette structure engendre des modifications drastiques des propriétés diélectriques.

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Compositions | R_g (kΩcm) | C_g (nF) | α_g | R_{jg} (kΩcm) | C_{jg} (nF) | α_{jg} |
|--------------|--------------|------------|------------|-----------------|---------------|---------------|
| x = 0 | 0,62 | 0,03 | 0,94 | 10,40 | 30,00 | 0,78 |
| x = 0,002 | 0,15 | 0,06 | 0,94 | 2,45 | 30,00 | 0,83 |
| x = 0,005 | 0,95 | 0,01 | 0,98 | 13,00 | 50,00 | 0,73 |
| x = 0,01 | 800,00 | 0,06 | 0,91 | 3 000,00 | 7,00 | 0,60 |
| x = 0,02 | 1 605,00 | 0,03 | 0,92 | 1910,00 | 2,60 | 0,74 |
| x = 0,04 | 1 400,00 | 0,04 | 0,89 | 950,00 | 2,80 | 0,78 |

TABLE 4.9 – Valeurs de $R_g C_g \alpha_g$ et $R_{jg} C_{jg} \alpha_{jg}$, obtenues par la modélisation des différents diagrammes de Nyquist, avec le modèle de Cole-Cole et le schéma électrique présenté en insert figure 4.21.

La faible résistivité des grains, comparée à celle des joints de grains, pour les composés peu ou non dopés, suggère que le modèle IBLC s'applique correctement, et qu'il permet d'expliquer les fortes permittivités observées pour ces échantillons. On constate également que plus le grain est conducteur et plus la permittivité du composé est importante. Le composé $Ba_4Y Mn_{2,998} Cu_{0,002} O_{11,5\pm\delta}$, possédant une résistivité de grain de 150 Ωcm, présente une permittivité supérieure au composé non dopé, entre 100 kHz et 10 MHz.

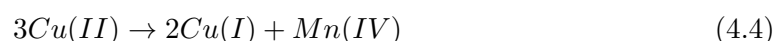
De la même manière, les composés montrant des grains de plus fortes résistivités (x ≥ 0,01) présentent également de faible permittivité. Par exemple le composé substitué avec x = 0,01, possédant une résistivité de grain de 800 kΩcm affiche également une permittivité de 50 à 10 kHz, alors comme les composés faiblement dopés possèdent à la même fréquence une permittivité de ≈ 7 000. La résistivité des grains est donc probablement trop importante pour que le modèle IBLC puisse fonctionner correctement.

Un faible taux de substitution de cuivre, supposé bivalent (S=1/2), sur le site du manganèse, va donc engendrer l'apparition de Mn^{3+} (Haut Spin : S = 2) et de lacunes d'oxygène, ce qui pourrait alors générer des charges libres mobiles. Il a donc été proposé, à partir de la valence +2 du cuivre, différentes réactions pouvant s'opérer lors de la synthèse, réactions en accord aux modèles proposés dans la littérature [73], les différents mécanismes proposés sont schématiquement présentés sur la figure 4.24.

Li *et al.* ont en effet démontré que Cu(II) avait tendance à se réduire en Cu(I) lors d'un traitement thermique à haute température [73]. Un nouvel équilibre pourrait donc se créer sur le site de (Mn,Cu) :



La compensation de charge est probablement assurée par l'occupation partiel de Mn(IV) sur le site de Cu, selon l'équation suivante :



Puis durant la descente en température, une réaction Red/Ox interne se produit. Le Cu(I) est oxydé en Cu(II) et la libération d'électrons qui en découle, pourrait alors réduire

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

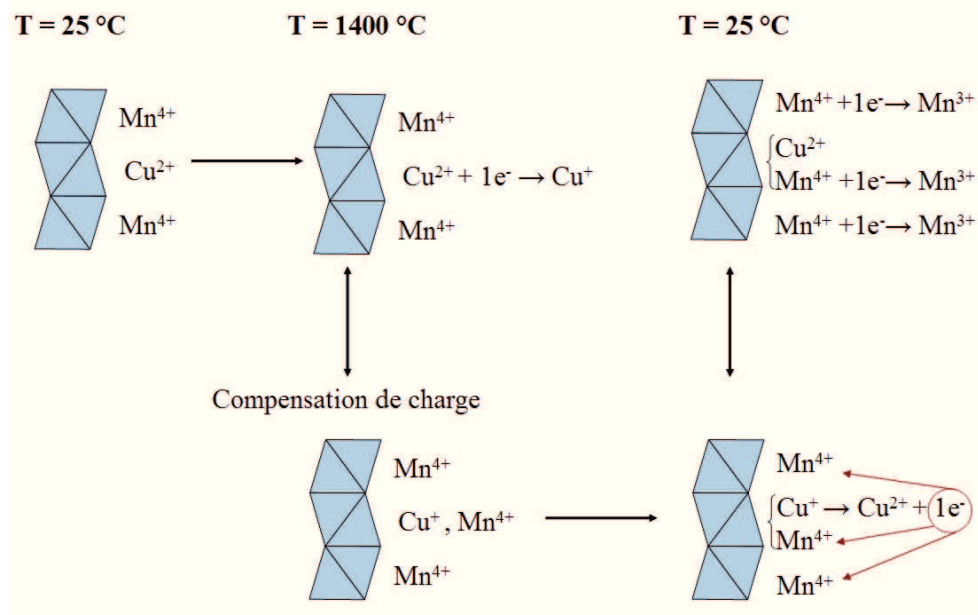
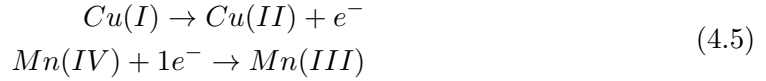
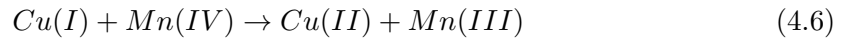


FIGURE 4.24 – Représentation schématique des diverses réactions pouvant avoir lieu dans le trimère Mn_3O_{12} , au cours du recuit à haute température.

Mn(IV) en Mn(III), sur un site voisin :



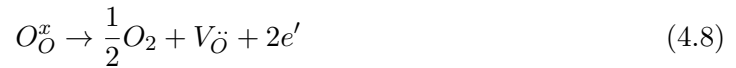
De plus lorsque le cuivre est substitué à la place d'un manganèse, la compensation de charge globale pourrait alors avoir lieu selon la réaction suivante :



En effet, les substitutions partielles du manganèse, pourraient conduire à une diminution de la stœchiométrie en oxygène.



La formation de lacunes dans le sous-réseau anionique peut également s'établir selon l'équation suivante :



Cependant, les charges libres présentes dans ces différents matériaux sont en concentration très faible, tout comme l'atteste les différentes valeurs de conductivité présentées sur la figure 4.23. Ces valeurs vont de $0,001 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les composés substitués avec $x \geq 0,01$ à $\approx 0,4 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les composés peu ou pas pas dopés, ces valeurs ont été mesurées à température ambiante. Malgré cette faible proportion de charges libres, il semblerait que ce taux soit suffisant (pour les composés peu ou non dopé) pour que le modèle IBLC engendre de fortes permittivités sur tout le domaine de fréquence étudié. Les composés

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

plus largement substitués, ne semblent pas, selon les analyses de diffraction aux rayons X, subir de modification structurale. Cependant il semblerait que la diminution du nombre de porteurs de charges mobiles, fasse augmenter de façon considérable la résistance des grains, ce qui s'avère nuire aux mécanismes IBLC, et par conséquent aux propriétés diélectriques de ces céramiques.

iv) Conclusion

$Ba_4Y Mn_{3-x} Cu_x O_{11,5\pm\delta}$, avec $x = 0 - 0,04$, ont été synthétisés par voie citrate modifiée, voie qui a l'avantage de permettre des taux de substitution aussi faibles. Les divers échantillons obtenus sont monophasés et présentent de bonnes densités relatives.

Bien que le cuivre inséré à la place de Mn(IV), ne possède pas de degré d'oxydation supérieur à +3, il semblerait, suite à des mesures d'XPS, que son incorporation induise l'apparition de Mn(III) ainsi que de nombreuses lacunes d'oxygènes. La présence de ces lacunes pourrait alors expliquer la diminution du paramètre de maille c , ainsi que du volume de maille (V) en fonction du taux de substitution.

Les différents résultats d'impédance complexe montrent très clairement que cette série de composés présente deux comportements distincts, un premier qui englobe les composés peu ou non substitués ainsi qu'un deuxième qui comprend les substitutions avec $x \geq 0,01$. Ce premier groupe possède de très bonnes propriétés diélectriques (même pour une densité relative de 83 %), le composé $x = 0,002$, qui est le seul composé de la série à présenter une résistivité de grain inférieure à celle du composé non dopé, affiche une permittivité et une tangente de perte améliorée, comparée aux composés non dopés.

Cependant, le deuxième groupe montre des propriétés nettement différentes, la permittivité de ces différents composés est diminuée d'un facteur 100, alors que la microstructure des ces échantillons est identique à celle des autres composés (taille de grains, densité relative). Ces différences significatives peuvent être attribuées à l'apparition de Mn(III), qui va alors modifier la stoechiométrie en oxygène. Au vu des différentes courbes de conductivité, il semblerait que ces lacunes induisent également une diminution des charges mobiles présentent dans les grains de $Ba_4Y Mn_{3-x} Cu_x O_{11,5\pm\delta}$, ce qui a pour conséquence d'augmenter considérablement leurs résistances. Les résistances des grains sont alors devenues trop importantes pour que le modèle IBLC puisse s'appliquer, ce qui nuit considérablement aux propriétés diélectriques de ces céramiques.

On constate également la présence de défauts dans ces divers échantillons, avec notamment la présence de macle. Bien que certains auteurs pensent que ces défauts puissent avoir un rôle dans la réponse diélectrique de ces matériaux [35, 62, 82], il semblerait au vu des différents résultats présentés précédemment, que les résistances des grains et des joints de grains soient les paramètres primordiaux permettant d'expliquer ces fortes réponses.

b) Substitution au Titane

La substitution du manganèse par le cuivre, décrit précédemment, engendre l'apparition de lacunes d'oxygène. Car le cuivre en coordinence VI existe uniquement avec des degrés d'oxydations +1, +2 et +3. Il a donc été envisagé de substituer le manganèse par un élément qui possède un degré d'oxydation +4 et une coordinence VI, afin de limiter

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

la présence de ces lacunes. Il est également nécessaire que le cation sélectionné, possède un rayon ionique proche de celui de Mn^{4+} ($r_{Mn^{4+}} = 0,530 \text{ \AA}$). En considérant ces divers éléments, le titane (Ti^{4+} , coordinence VI et $r_{Ti^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$) a été retenu. Cependant, il est important de noter que le titane, avec cette coordinence, existe aussi avec les degrés d'oxydation +2 et +3.

i) Présentation

De manière à comparer au mieux l'effet des différentes substitutions sur le site du manganèse, des compositions similaires à celles du cuivre ont été réalisées. Cependant les compositions : $x = 0,005$; $0,01$ et $0,02$ n'ont jamais été obtenues monophasées, malgré les nombreuses tentatives réalisées. Les compositions synthétisées étant relativement différentes du composé non substitué, différents cycles thermiques ont été expérimentés par dilatométrie, mais celui qui permet une densité optimum, est le même que celui de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, à savoir une calcination du gel de 20 heures à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et un recuit de 30 heures sous air à $1\,400 \text{ }^\circ\text{C}$.

ii) Structure et microstructure

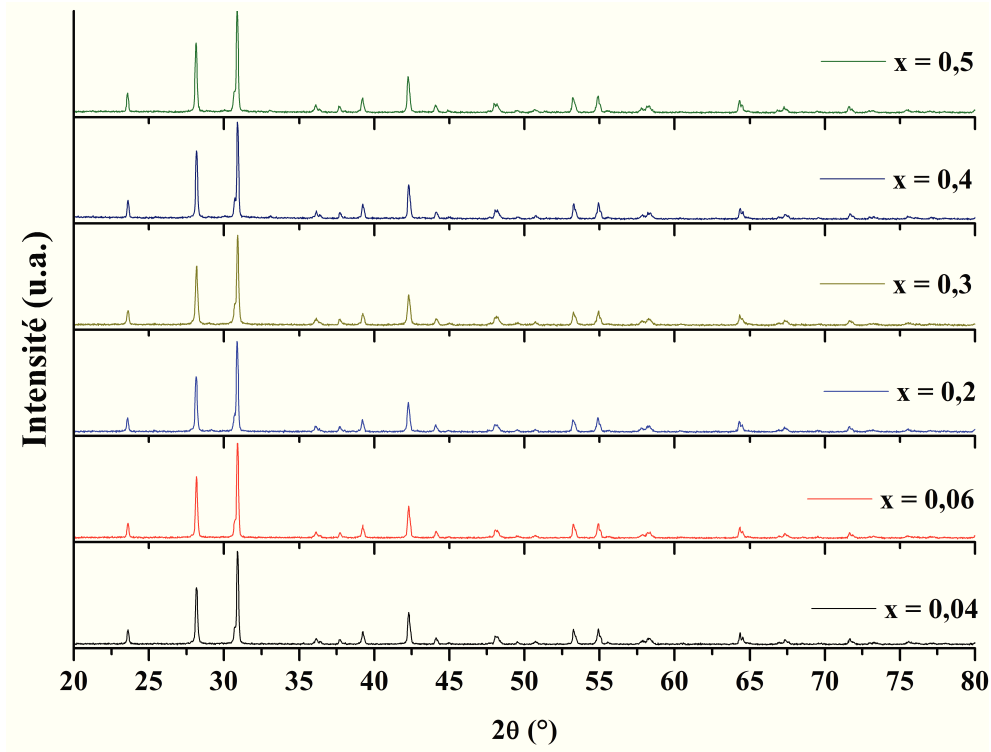


FIGURE 4.25 – Diagrammes de diffractions des rayons X de $Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11,5}$ avec $x = 0,04$; $0,06$; $0,20$; $0,30$; $0,40$ et $0,50$ ces mesures ont été effectuées à température ambiante.

La figure 4.25 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de $Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11,5}$

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Composé | x = 0 | x = 0,04 | x = 0,06 | x = 0,20 | x = 0,30 | x = 0,40 | x = 0,50 |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Paramètre de a = maille (Å) c = | 5,7909(0) 28,679(9) | 5,7899(8) 28,637(9) | 5,7897(5) 28,619(5) | 5,7880(7) 28,616(3) | 5,7853(2) 28,610(2) | 5,7834(4) 28,593(9) | 5,7800(0) 28,620(1) |
| Volume Å ³ | 832,91(6) | 831,43(2) | 830,83(7) | 830,25(6) | 829,29(4) | 828,28(1) | 828,05(4) |
| R_{Bragg} | 5,99 | 5,93 | 7,93 | 8,18 | 6,36 | 7,17 | 5,75 |
| χ^2 | 7,94 | 1,50 | 1,84 | 1,49 | 1,40 | 2,23 | 1,40 |
| t | 1,05235 | 1,05162 | 1,05126 | 1,04872 | 1,04692 | 1,04512 | 1,04332 |
| Densité | 83 % | 79 % | 80 % | 78 % | 79 % | 81 % | 79 % |

TABLE 4.10 – Paramètres de maille issus de l'affinement des diagrammes de rayons X des divers échantillons dopés au titane et non dopés.

avec $x = 0,04; 0,06; 0,20; 0,30; 0,40$ et $0,50$. Toutes les raies de ces diffractogrammes, appartiennent au groupe d'espace $R\bar{3}m$, et aucune raie parasite n'est visible. De plus les différents affinements de ces diagrammes conduisent à des paramètres de reliabilités relativement bas (confère tableau 4.10), ce qui permet de conclure que ces différents composés sont monophasés.

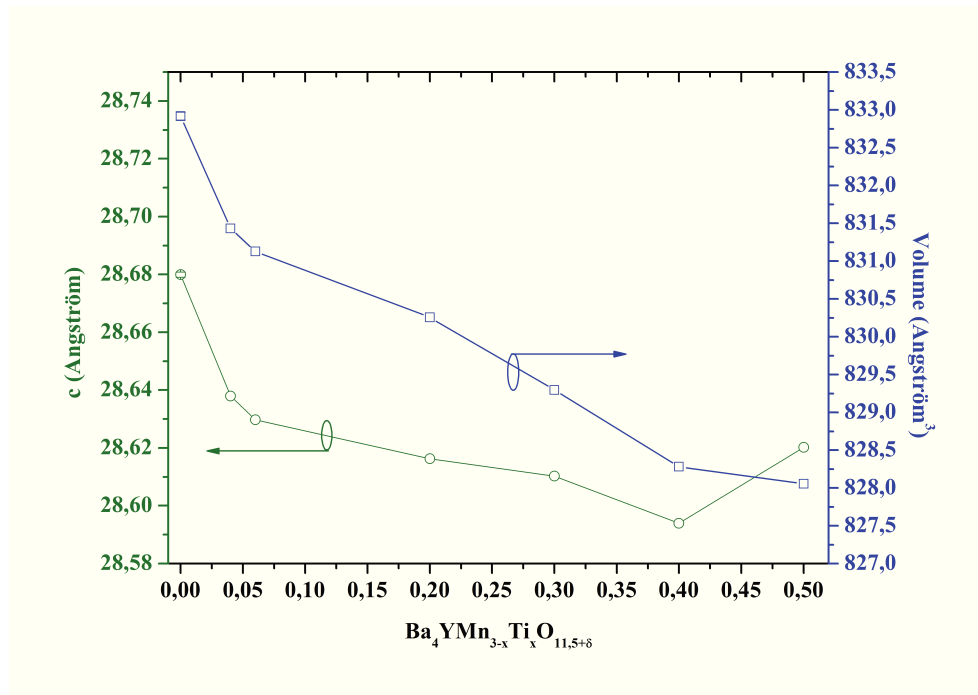


FIGURE 4.26 – Évolution du paramètre de maille **c** et du volume de maille en fonction du taux de substitution.

La figure 4.26 montre l'évolution du paramètre de maille **c** et du volume de maille (V) en fonction du taux de dopage. Le paramètre de maille **a** étant pratiquement constant dans la plage de substitution réalisée, il n'est pas représenté sur ce graphique. Le rayon ionique du titane (Ti^{4+} : 0,605 Å) étant plus important que celui du manganèse (Mn^{4+} : 0,530 Å), nous devrions observer une augmentation de ces paramètres. Cependant la courbe

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

4.26 montre clairement une diminution de c et de V au cours du dopage. Ces tendances ne peuvent s'expliquer que par la présence de lacunes d'oxygène (les compositions ayant été vérifiées par EDS, excluent la possibilité de lacunes cationique), qui augmenteraient en fonction du taux de substitution. Car même si, comme dans le cas du cuivre, le Mn^{4+} se réduit en Mn^{3+} ces paramètres devraient croître, car $r_{Mn^{3+}}$ est plus important que $r_{Mn^{4+}}$. De même, il est possible que le titane inséré dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, ne soit pas au degré d'oxydation +4, mais qu'il soit en +3 ou +2. Mais dans tous les cas les rayons ioniques de ces cations sont supérieurs à ceux du manganèse ($r_{Ti^{3+}} = 0,670$ Å et $r_{Ti^{2+}} = 0,860$ Å). La stoechiométrie en oxygène de ces échantillons n'a pas pu être quantifiée car les titrages iodométriques nécessitent la connaissance du degré d'oxydation du titane.

Dans le tableau 4.10 figure en plus des paramètres de maille et des facteurs de fiabilité, les densités ainsi que les facteurs de Goldschmidt (t) des différents échantillons synthétisés. Tout comme pour les substitutions précédentes, qu'elles soient réalisées sur le site du baryum ou du manganèse, l'incorporation de titane dans la structure de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, ne modifie que très peu la micro-structure des échantillons. La taille des grains ainsi que les différentes densités mesurées sont équivalentes. Le facteur t , facteur de Goldschmidt de tous ces échantillons est compris entre 1,05235 pour $x = 0$ et 1,04332 pour $x = 0,50$, ce qui indique que la structure reste hexagonale et que ces diverses compositions sont stables.

iii) Propriétés électriques / magnétiques

La substitution du cuivre sur le site du manganèse, modifie la réponse magnétique de $Ba_4YMn_{3-x}Cu_xO_{11,5\pm\delta}$. Il nous a donc paru intéressant de mesurer l'aimantation de $Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température, afin d'en déduire les types d'interactions présents au sein des ces divers composés.

La figure 4.27 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique molaire et de son inverse (en insert) en fonction de la température. Ces mesures ont été effectuées avec un champ magnétique extérieur de 1 Tesla entre 300 et 5 K. L'application de la loi de Curie-Weiss, dans le domaine paramagnétique de ces échantillons (estimé entre 300 et 220 °C), a permis de déduire la constante de Curie (C), la température de Curie-Weiss (θ_{CW}), ainsi que le moment effectif global de chaque échantillon. Ces divers paramètres sont listés dans le tableau 4.11.

Les températures de Curie-Weiss déduites à partir de ces courbes, sont toutes largement négatives, indiquant donc des interactions antiferromagnétiques. La valeur pour $x = 0$ est de -254,46 K, l'insertion d'une faible quantité de titane ($x = 0,04$) modifie largement cette valeur (-324,87 K). On constate ensuite que l'incorporation progressive du titane engendre une diminution de ces températures, pour $x = 0,50$, $\theta_{CW} = -258,65$ K. Ce qui pourrait être attribué à une diminution de l'intensité des interactions antiferromagnétiques au cours du dopage. Car ces interactions, sont supposées avoir lieu dans les trimères Mn_3O_{12} , et l'incorporation de titane (site Mn1 et Mn2) dans ces trimères pourrait alors diminuer les interactions entre les différents manganèses, notamment les interactions de super-échange entre deux trimères.

Le deuxième paramètre issu de la modélisation de ces courbes est le moment effectif global ($\mu_{effectif}$), ils ont été obtenus pour chaque échantillon, à partir de la constante

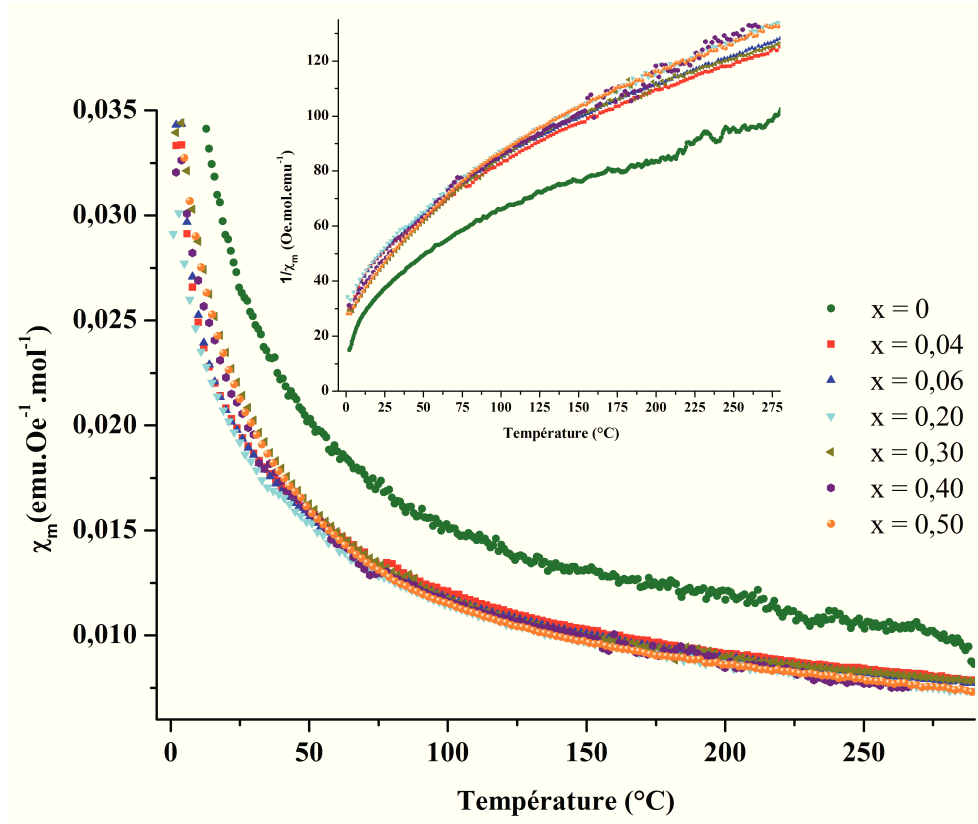


FIGURE 4.27 – Susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour les composés dopés et non dopés. Figure en insert l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température des échantillons précédemment cités.

de Curie. Ces constantes sont relatives aux atomes présentant des électrons célibataires, dans le cas de $Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11,5\pm\delta}$, les atomes susceptibles de fournir une réponse sont le manganèse et le titane. Le composé $x = 0$, possède un moment effectif global de $3,76 \mu_B$, ce qui correspond à un degré d'oxydation $+4$ pour le manganèse. La substitution du manganèse par le titane provoque une diminution de $\mu_{effectif}$, et plus ce taux augmente plus $\mu_{effectif}$ diminue. Les moments effectifs du titane sont, dans tous les cas, inférieurs à celui du manganèse :

- Ti^{4+} : $\mu_{effectif} = 0 \mu_B$
- Ti^{3+} : $\mu_{effectif} = 1,73 \mu_B$
- Ti^{2+} : $\mu_{effectif} = 2,83 \mu_B$

Donc la diminution de ce moment effectif global en fonction du taux de dopage, ne permet pas de conclure quant aux degrés d'oxydations du titane présent dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, mais il permet de confirmer sa présence.

Afin de confirmer la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein de ces diverses composés, des mesures de RPE en température (de 4 à 300 K), ont été réalisées sur chacun de ces composés. La figure 4.28, illustre à titre d'exemple, la dérivée du signal d'absorption de $Ba_4YMn_{2,80}Ti_{0,20}O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température. Ce signal s'élargie lorsque la

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Composition | x = 0 | x = 0,04 | x = 0,06 | x = 0,20 | x = 0,30 | x = 0,40 | x = 0,50 |
|--------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T_N (K) | 26 | 46 | 48 | 45 | 40 | 35 | 35 |
| C ($emu.Oe^{-1}.mol^{-1}$) | 5,31 | 4,82 | 4,69 | 4,21 | 4,46 | 4,28 | 4,05 |
| $\theta_{CW}(K)$ | -254,46 | -324,87 | -321,26 | -287,00 | -284,68 | -276,88 | -258,65 |
| $\mu_{effectif}$ (μ_B) | 3,76 | 3,58 | 3,53 | 3,35 | 3,45 | 3,37 | 3,29 |

TABLE 4.11 – Paramètres issus de la modélisation des différentes courbes de susceptibilité magnétique molaire, par le modèle de Curie-Weiss.

température diminue, ce qui est typique de la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein de ce composé. Les allures de toutes les courbes, étant semblables, seul ce composé est représenté.

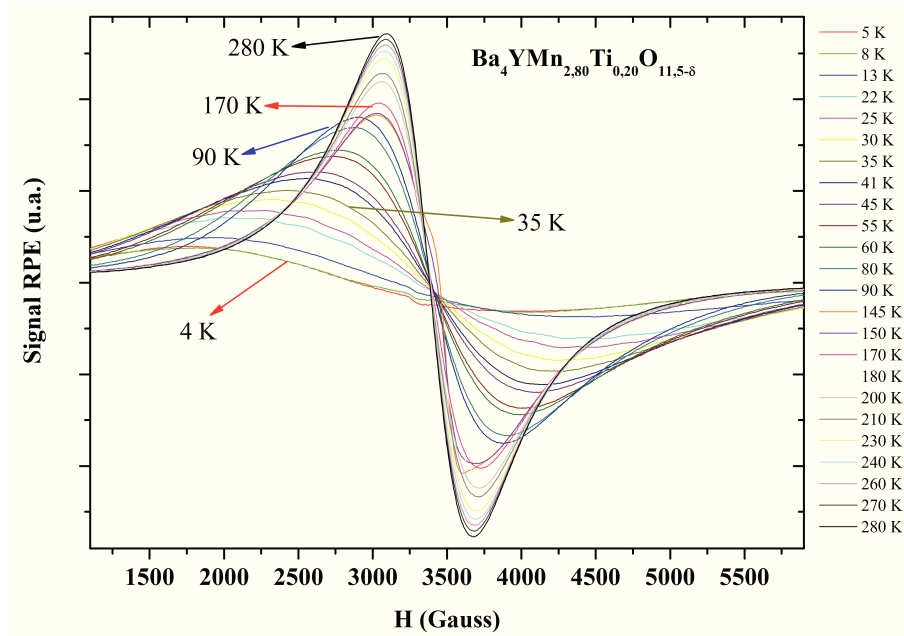


FIGURE 4.28 – Évolution du signal RPE de $Ba_4YMn_{2,80}Ti_{0,20}O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température.

Cependant la double intégrale normalisée (D.I.N) issue de ces différentes courbes (présentées figure 4.29), permet de localiser précisément la température de transition paramagnétique - antiferromagnétique (T_N). Ces valeurs sont listées dans le tableau 4.11.

Les températures de Néel de ces divers échantillons sont impactées par ces substitutions. Les températures observées évoluent de la même manière que les températures de Curie-Weiss, c'est-à-dire que le composé le plus faiblement substitué ($x = 0,04$) voit ça T_N fortement augmenter (46 K) comparer au composé non substitué (26 K). On constate ensuite que ces températures diminuent lorsque le taux de titane augmente, tout comme les températures de Curie-Weiss. Cependant aucune explication ne permet aujourd'hui d'expliquer ce « saut ». On constate que contrairement aux substitutions au cuivre, les T_N de ces échantillons diminuent avec l'augmentation du taux de substitution alors que les

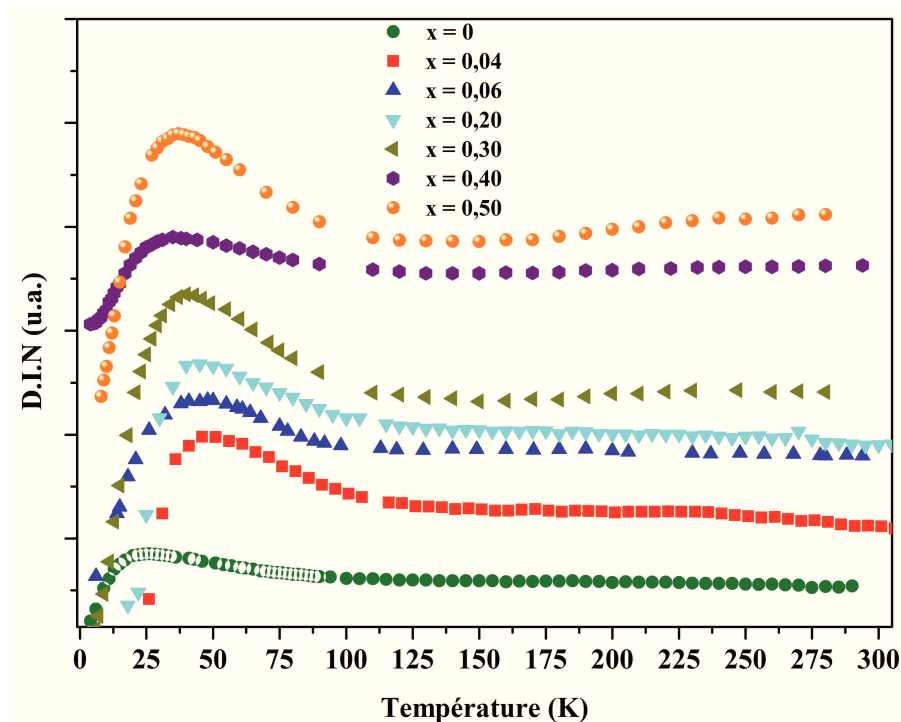


FIGURE 4.29 – Evolution de la double intégrale normalisée ($D.I.N$) en fonction de la température des composés substitués et non substitués.

températures de Curie-Weiss montrent une diminution des interactions antiferromagnétiques.

Suite à ces différentes caractérisations micro-structurales et magnétiques, ces divers échantillons ont été analysés par spectroscopie d'impédance, de manière à suivre l'évolution des propriétés diélectriques en fonction du taux de substitution.

La figure 4.30 montre l'évolution dans le plan de Nyquist des différents échantillons dopés au titane ainsi que le composé de référence ($x = 0$). Tout comme pour les autres substitutions mentionnées précédemment, l'incorporation du titane dans la structure de $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5 \pm \delta}$ modifie considérablement la conductivité des grains et des joints de grains. Les différentes valeurs de résistivité et de capacité, déduits par modélisation à l'aide du modèle de Cole-Cole, sont listées dans le tableau 4.12.

La résistivité des grains, ainsi que celle des joints de grains augmentent considérablement avec le taux de substitution. On constate par exemple que la résistivité des grains passent de $620 \Omega cm$ pour $x = 0$ à $780\,000 \Omega cm$ pour $x = 0,50$ et que la résistivité des joints de grains passe de $10,40 k\Omega cm$ à $4\,600 k\Omega cm$.

Comparativement les résistivité des grains et joints de grains sont beaucoup plus faibles dans le cas du dopage au titane que dans le cas des substitutions au cuivre, pour les mêmes compositions ($x = 0,04 : R_g(Ti) = 1,35 k\Omega cm$ et $R_g(Cu) = 1\,400 k\Omega cm$).

Les figures 4.31 et 4.32, présentent l'évolution de la permittivité et de la tangente de perte en fonction de la fréquence. On constate, comme pour les autres substitutions,

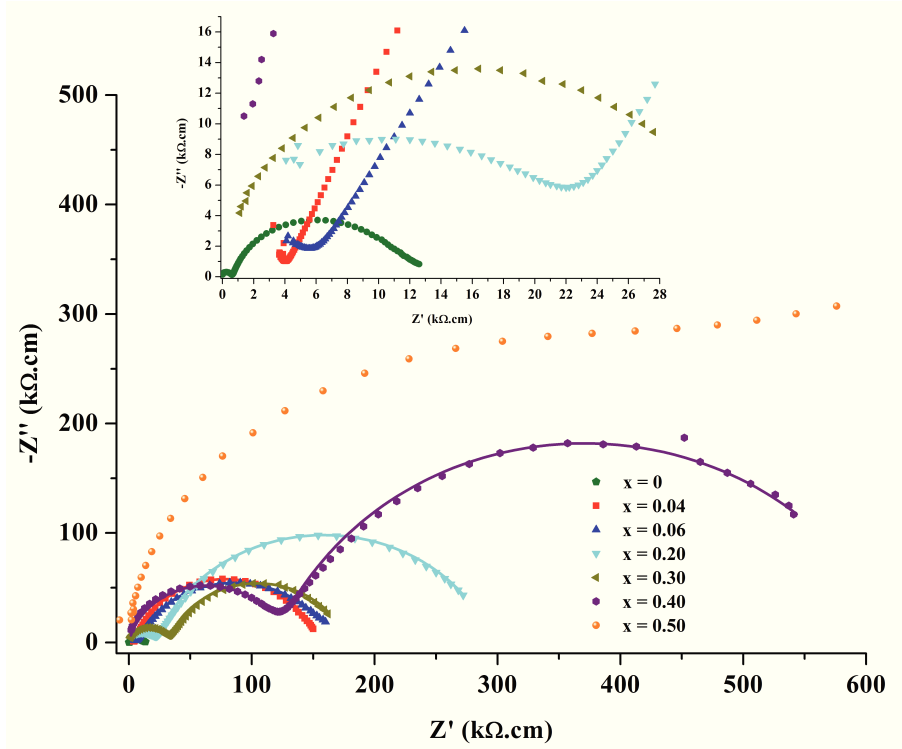


FIGURE 4.30 – Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance complexe de $Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11.5\pm\delta}$, mesurée à température ambiante. Les points correspondent aux résultats expérimentaux alors que les lignes continues représentent la modélisation par le modèle de Cole-Cole.

que l'incorporation même faible d'un autre cation, engendre une chute importante de la permittivité. Cependant on peut noter que contrairement aux substitutions au cuivre, les permittivités de ces composés chute progressivement. Plus le taux de dopage augmente et plus la permittivité des échantillons est faible. On peut également observer que le plateau présent à basse fréquence est également de plus en plus court, la permittivité chute à ≈ 100 kHz pour $x = 0$, alors qu'elle chute à ≈ 1 kHz pour $x = 0,04$. Dans cette représentation, la baisse de la permittivité correspond à un phénomène de relaxation. On constate donc que les différentes fréquences de relaxation sont toutes « shiftées » vers les basses fréquences, elles sont listées dans le tableau 4.13. Seules les fréquences de relaxation reliées aux grains des composés $x = 0,04$ et $x = 0,06$ n'ont pu être déterminées, car la gamme de fréquence étudiée, ne permet pas d'observer ces phénomènes. Cependant toutes les fréquences de relaxation relatives aux grains ont lieu entre 152 kHz et 38 MHz, plage de fréquence correspondant à une polarisation intergranulaire. Et toutes les fréquences de relaxation correspondant aux joints de grains s'observent entre 120 Hz et 5 kHz, cette plage de fréquence peut être assimilée à des polarisations intragranulaires.

Tout comme pour les autres substitutions, présentées précédemment, la chute de la permittivité est expliquée par l'augmentation croissante de la résistance des grains en fonction du taux de dopage. En effet le modèle IBLC engendre de forte permittivité uniquement si

4.1. PAR SUBSTITUTION CATIONIQUE

| Compositions | R_g (kΩcm) | C_g (nF) | α_g | R_{jg} (kΩcm) | C_{jg} (nF) | α_{jg} |
|--------------|--------------|------------|------------|-----------------|---------------|---------------|
| x = 0 | 0,62 | 0,030 | 0,94 | 10,4 | 30 | 0,78 |
| x = 0,04 | 1,35 | 0,080 | 0,95 | 56 | 8 | 0,76 |
| x = 0,06 | 5,30 | 0,014 | 0,95 | 160 | 11 | 0,76 |
| x = 0,20 | 21,50 | 0,029 | 0,90 | 274 | 9 | 0,79 |
| x = 0,30 | 31,80 | 0,080 | 0,87 | 146 | 18 | 0,81 |
| x = 0,40 | 121,00 | 0,040 | 0,88 | 500 | 77 | 0,80 |
| x = 0,50 | 780,00 | 0,220 | 0,70 | 4 600 | 1,4 | 0,77 |

TABLE 4.12 – Valeurs de $R_g C_g \alpha_g$ et $R_{jg} C_{jg} \alpha_{jg}$, obtenues par la modélisation des différents diagrammes de Nyquist, avec le modèle de Cole-Cole.

| Compositions | f_g | f_{jg} (Hz) |
|--------------|----------|---------------|
| x = 0 | 40 MHz | 5 000 Hz |
| x = 0,04 | - | 950 Hz |
| x = 0,06 | - | 740 Hz |
| x = 0,20 | 1,46 MHz | 370 Hz |
| x = 0,30 | 0,42 MHz | 240 Hz |
| x = 0,40 | 0,19 MHz | 190 Hz |
| x = 0,50 | 0,15 MHz | 120 Hz |

TABLE 4.13 – Valeurs de $R_g C_g \alpha_g$ et $R_{jg} C_{jg} \alpha_{jg}$, obtenues par la modélisation des différents diagrammes de Nyquist, avec le modèle de Cole-Cole.

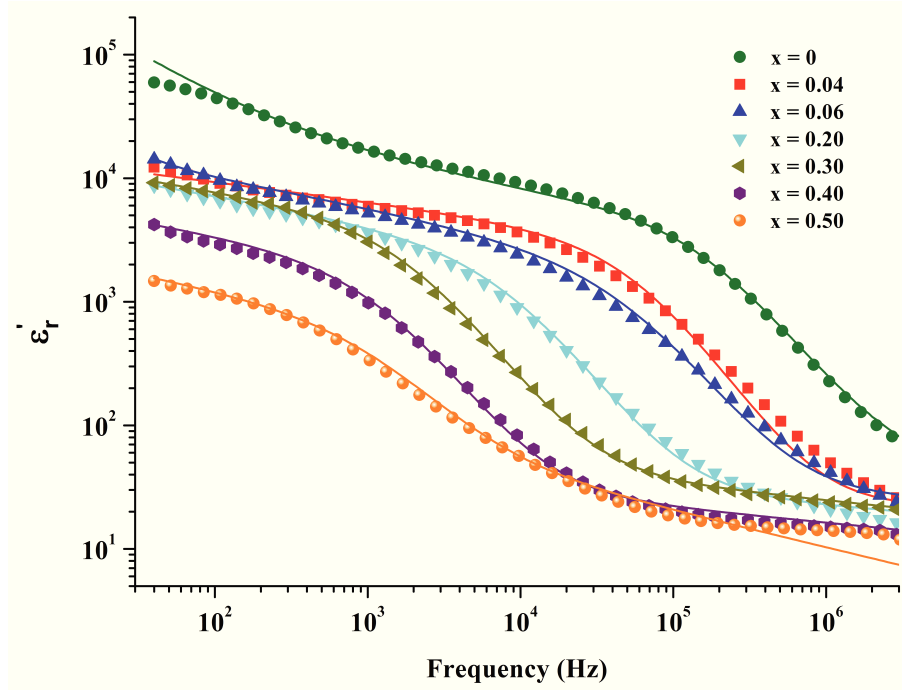


FIGURE 4.31 – Évolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence de $Ba_4YMn_3O_{11.5\pm\delta}$ dopé au titane et non dopé, mesures effectuées à température ambiante

les grains sont suffisamment « semi-conducteurs ».

La figure 4.32 qui présente l'évolution de la tangente de perte en fonction de la fréquence, permet de bien mettre en évidence les différentes fréquences de relaxation. On observe sur cette figure que le pic de tangente de perte se décale vers les basses fréquences avec l'augmentation du taux de dopage. Il est intéressant de noter que les tangentes de perte, et notamment les valeurs obtenues à ces maximums sont pratiquement identiques pour tous les taux de substitutions. Cependant au vu des diverses courbes de permittivités, ces valeurs sont anormalement élevées.

iv) Conclusion

$Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11.5\pm\delta}$ avec $x = 0,04 ; 0,06 ; 0,20 ; 0,30 ; 0,40$ et $0,50$ ont été réalisés par voie citrate modifiée. Les différents composés obtenus sont monophasés et l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution montre que le titane est correctement inséré dans la structure, mais que son incorporation induit des lacunes d'oxygène. On constate également qu'aucune modification micro-structurale (taille de grain, densité) n'a été observée dans la plage de substitution réalisée. Cependant les propriétés diélectriques et magnétiques de $Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11.5\pm\delta}$ sont drastiquement modifiées et ce pour toutes les valeurs de x . Les températures de Néel de ces divers composés (T_N) sont considérablement augmentées par l'ajout de titane. La représentation de Nyquist montre clairement une forte augmentation des résistances des grains et des joints de grains. Ces résistances sont alors trop élevées pour que le modèle IBLC puissent engendrer de forte permittivité.

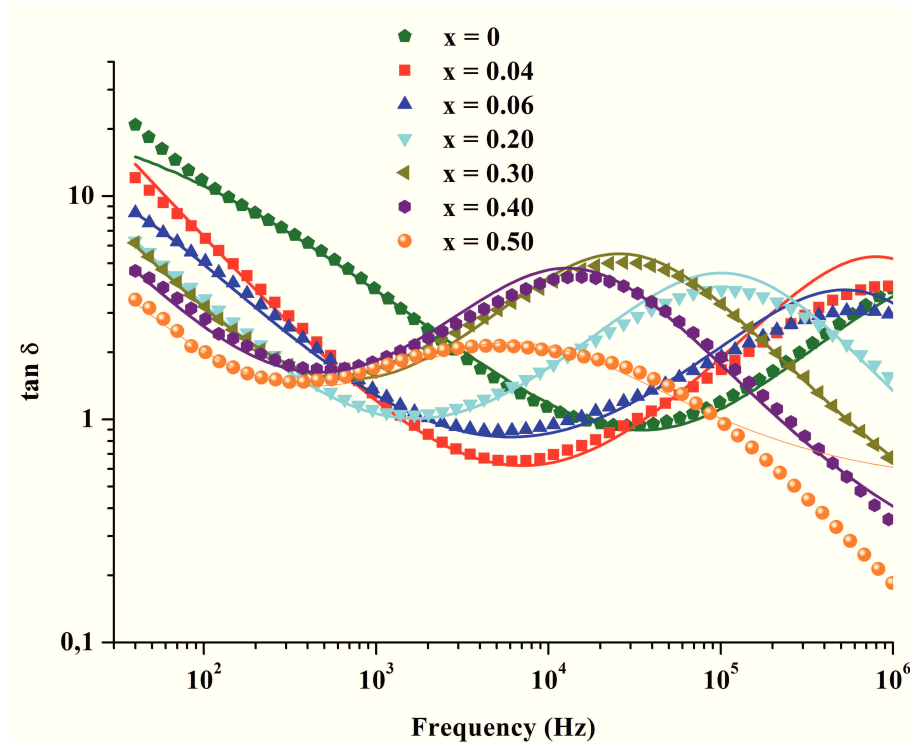


FIGURE 4.32 – Évolution de la tangente de perte de $Ba_4YMn_{3-x}Ti_xO_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la fréquence, mesures effectuées à température ambiante.

4.2 Optimisation des propriétés diélectriques par la conception d'un nouveau matériau

Le composé $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, synthétisé par voie citrate modifiée, puis recuit à 1400 °C durant 30 heures, permet d'optimiser au maximum la microstructure de la pastille frittée (en augmentant considérablement la taille des grains et par conséquent la permittivité). Bien que la permittivité mesurée à température ambiante soit nettement supérieure à celle de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ obtenue par l'équipe de Kuang *et al.* [18], ce composé possède encore à l'heure actuelle des pertes diélectriques ($\tan \delta$) trop importante pour pouvoir être utilisé industriellement.

Différentes approches ont été envisagées pour augmenter la permittivité et réduire les tangentes de perte de ce composé, comme la substitution du baryum ou du manganèse. Cependant ces différents dopages montrent que l'incorporation même minime d'un cation engendre des chutes considérables des propriétés diélectriques. Ces différents résultats montrent que le trimère Mn_3O_{12} , joue un rôle important dans la conductivité des grains. Et que les octaèdres YO_6 liés aux sommets de ces trimères peuvent également jouer un rôle.

Les différentes techniques de synthèses et de caractérisations étant parfaitement maîtrisées, il est actuellement possible de synthétiser de nouvelles pérovskites hexagonales, en changeant par exemple un des cations présents dans $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Et notamment

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

l'yttrium, ce qui permettrait de mettre en évidence le rôle de ce cation dans la structure et les propriétés diélectriques. C'est pourquoi, notre choix s'est porté sur la synthèse d'un nouveau matériau de la forme : $Ba_4RE Mn_3 O_{11,5}$ avec RE une terre rare : Yb ; possédant une coordination de VI et un rayon ionique proche de celui de l'yttrium : 0,900 Å, afin de limiter les éventuelles déformation de la maille.

4.2.1 $Ba_4Yb Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$

$Ba_4Yb Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$ a été synthétisé par voie citrate modifiée, cette composition n'a pas encore été répertoriée dans la littérature. L'ytterbium, en coordinence VI existe avec les degrés d'oxydation +2 et +3, et les rayons ioniques correspondant sont respectivement de 1,02 Å et 0,868 Å. L'existence de ces deux états pourrait alors induire des lacunes d'oxygène.

a) Synthèse, structure et microstructure

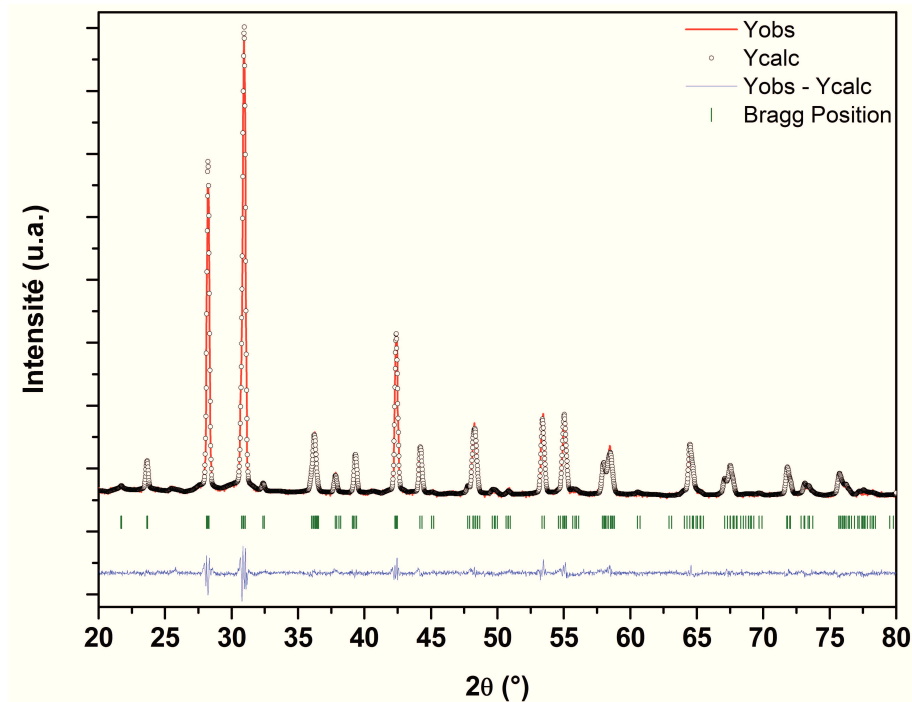


FIGURE 4.33 – Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de $Ba_4Yb Mn_3 O_{11,5}$.

$Ba_4Yb Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$ a été synthétisé par la voie citrate modifiée (voie de synthèse qui permet la meilleure taille de grain et donc la meilleure permittivité confère chapitre II). Les différents précurseurs utilisés sont sous la forme de nitrate : $Ba(NO_3)_2$, $Yb(NO_3)_3$ et $Mn(NO_3)_2$. Le gel obtenu est calciné à 500 °C durant 20 heures, la poudre pulvérulente obtenue est ensuite traitée thermiquement (1400 °C durant 30 heures) dans un creuset en alumine, préalablement recouvert d'un tapis de bille de zircone afin d'éviter les risques de diffusion chimique.

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

| Affinement structural de $Ba_4YbMn_3O_{11,5}$ mesuré à 300 K | |
|--|---|
| Groupe d'espace | R-3m (n° 166) |
| Paramètres de maille | $a = 5,7741(7) \text{ \AA}$ |
| Système hexagonal | $c = 28,5262(1) \text{ \AA}$ |
| | $V = 823,24(4) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 3 |
| longueur d'onde 1 | 1.540060 \AA |
| longueur d'onde 2 | 1.544390 \AA |
| Plage angulaire | 10 - 110 ° |
| Pas (2θ) | 0,02 |
| Facteur de tolérance (%) | $R_{Bragg} = 4,72$ $R_p = 17,1$ $R_{wp} = 11,8$ $\chi^2 = 2,229$ |

TABLE 4.14 – *Caractéristiques de l'affinement structural de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$.*

| Site | Position de Wyckoff | x | y | z | $B_{iso} \text{ \AA}^2$ | taux d'occupation |
|-------|---------------------|---------|---------|---------|-------------------------|-------------------|
| Ba(1) | 6c | 0,0 | 0,0 | 0,71471 | 1,97880 | 0,96791 |
| Ba(2) | 6c | 0,0 | 0,0 | 0,12908 | 1,81250 | 1,05070 |
| Yb | 3a | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,61920 | 0,50189 |
| Mn(1) | 6c | 0,0 | 0,0 | 0,41131 | 1,04095 | 1,03459 |
| Mn(2) | 3b | 0,0 | 0,0 | 0,50 | 1,05848 | 0,49015 |
| O(1) | 18h | 0,48156 | 0,51845 | 0,12461 | 1,0 | 3,00 |
| O(2) | 18h | 0,48860 | 0,51140 | 0,28883 | 1,0 | 2,75 |

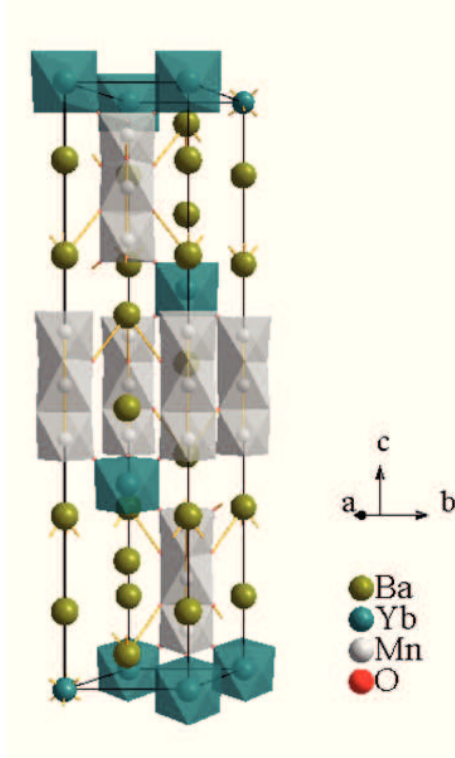
TABLE 4.15 – *Caractéristiques de l'affinement structural de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$*

Le composé obtenu a ensuite été caractérisé par diffraction des rayons X. Comme l'ytterbium possède un rayon ionique proche de celui de l'yttrium, $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ a été modélisé avec les paramètres structuraux de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Ces premières modélisations ont été réalisées en « Pattern Matching » (méthode de le Bail).

Dans un deuxième temps, les paramètres intervenant dans le profil des raies étant fixés, l'affinement de la structure est effectué en introduisant les coordonnées réduites des atomes et en fixant arbitrairement les agitations thermiques à $0,1 \text{ \AA}^2$ pour les cations et 1 pour l'oxygène. Lors de l'affinement, tous les paramètres ont progressivement été libérés.

La figure 4.33, présente les diagrammes : expérimental, calculé et leurs différences, obtenues à la suite de ces affinements. On observe sur cette figure que toutes les raies sont parfaitement modélisées par le groupe d'espace $R\bar{3}m$, ce composé est donc monophasé. De plus les facteurs de reliabilité relatifs à cette affinement sont peu élevés, ce qui indique un bon accord entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé. Les paramètres d'acquisition, ainsi que les divers paramètres structuraux affinés sont respectivement données dans les tableaux 4.14 et 4.15.

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU



Tout comme pour $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$, cette structure peut être décrite comme étant un empilement le long de l'axe c de trimères Mn_3O_{12} , reliés par les faces (h), séparés par des octaèdres de YbO_6 lié au sommet de ces trimères. Les paramètres de maille de ce composé, a , c et V sont tous plus faibles que ceux de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Ces différences peuvent être attribuées au rayon ionique de Yb^{3+} (0,868 Å) qui est plus faible que celui de Y^{3+} (0,900 Å), mais également à la présence de lacunes d'oxygène, vérifié par titrage iodométrique. On observe que les distances Mn - O sont différentes entre les Mn1 et les Mn2, ceci pourrait être dû à la déformation des octaèdres. Ces longueurs sont listées dans le tableau 4.16, on constate également que ces diverses longueurs correspondent à celle obtenus pour $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Une représentation schématique de cette structure est présentée figure de gauche.

| Type de liaison | longueur de liaison Å | Type de liaison | longueur de liaison Å |
|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Ba1 - O1 (x3) | 2,868(3) | Yb - O2 (x6) | 2,186(7) |
| Ba1 - O2 (x3) | | Mn1 - O1 (x3) | 1,985(8) |
| Ba1 - O2 (x6) | 2,890(6) | Mn1 - O2 (x3) | 1,828(6) |
| Ba2 - O1 (x6) | 2,895(0) | Mn2 - O1 (x6) | 1,906(2) |
| Ba2 - O1 (x3) | 2,939(4) | Mn1 - Mn2 | 2,520(1) |
| Ba2 - O2 (x3) | 2,989(4) | | |

TABLE 4.16 – Longueurs de liaisons entre les différents cations et anions de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$.

La réalisation de mesures iodométriques nous a permis de mettre en évidence une légère sous-stœchiométrie en oxygène : $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ avec $\delta = 0,17$. Ce qui implique nécessairement la présence de valence mixte : soit du manganèse Mn^{3+} , Mn^{4+} soit de l'ytterbium Yb^{2+} , Yb^{3+} .

b) Propriétés magnétiques

Des mesures d'aimantation en fonction de la température ont été réalisées, sur cet échantillon, entre 300 et 5 K, avec un champ extérieur de 1 Tesla. Ces mesures ont été effectuées suivant deux séquences : FC (Field Cooling) et ZFC (Zero Field Cooling). La figure 4.34, montre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température pour ces deux modes d'acquisition. Ces courbes nous permettent de localiser la température de transition entre l'état paramagnétique et l'état antiferromagnétique par le changement de

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

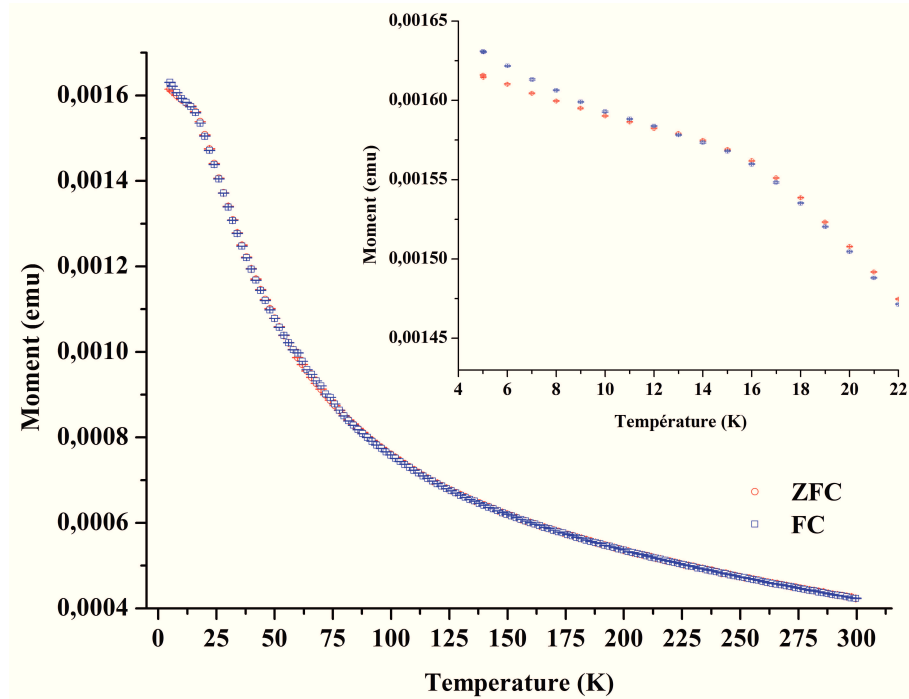


FIGURE 4.34 – Évolution de l'aimantation de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température.

penne à ≈ 15 K. On constate également sur cette figure, un léger décalage entre les courbes issues de ces deux modes, entre 5 et 15 K (confère insert figure 4.34). Cet écart entre les modes FC et ZFC, peut être attribué à un état de magnétisme vitreux [18]. Il pourrait être expliqué par des interactions d'échange concurrentes entre deux cations avec des degrés d'oxydation différents (par exemple Mn^{4+}/Mn^{3+} ou Yb^{3+}/Yb^{2+}).

La figure 4.35 montre l'évolution de χ_m^{-1} en fonction de la température, pour les deux modes d'acquisitions (FC et ZFC). La loi de Curie-Weiss a été appliquée entre 300 et 125 K, à ces deux courbes et les paramètres déduits sont équivalents. Ces modélisations nous ont permis de déduire la Constante de Curie ($C = 7,17 \text{ emu.Oe}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et la température de Curie-Weiss ($\theta_{CW} = -169,55$ K). Cette température négative indique, tout comme pour $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, la présence d'interactions antiferromagnétiques.

Afin de confirmer le type d'interactions présentes dans ce matériau, des mesures de RPE ont été effectuées entre 300 et 4 K. La figure 4.36 représente l'évolution du signal en fonction de la température (entre 0 et 7 000 Gauss).

Le signal de ce composé évolue différemment des autres composés étudiés auparavant. En effet, les raies observées s'élargissent au cours de la descente en température mais on constate également que l'intensité de ces raies augmente en intensité entre 120 K et 58 K. En dessous de cette température, les raies s'élargissent toujours mais cette fois le signal diminue en intensité jusqu'à 4 K.

On constate également sur cette figure la présence d'un pic à 3100 Gauss (confère insert figure 4.36). Ce pic est visible entre 300 et 36 K, en dessous de cette température,

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

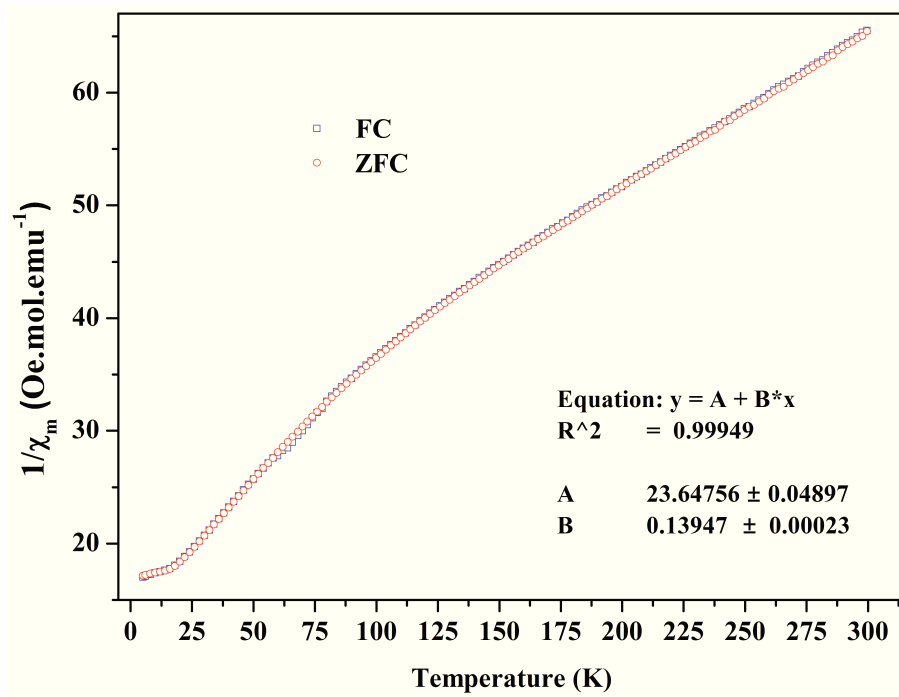


FIGURE 4.35 – Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de $Ba_4YbMn_3O_{11.5 \pm \delta}$ en fonction de la température.

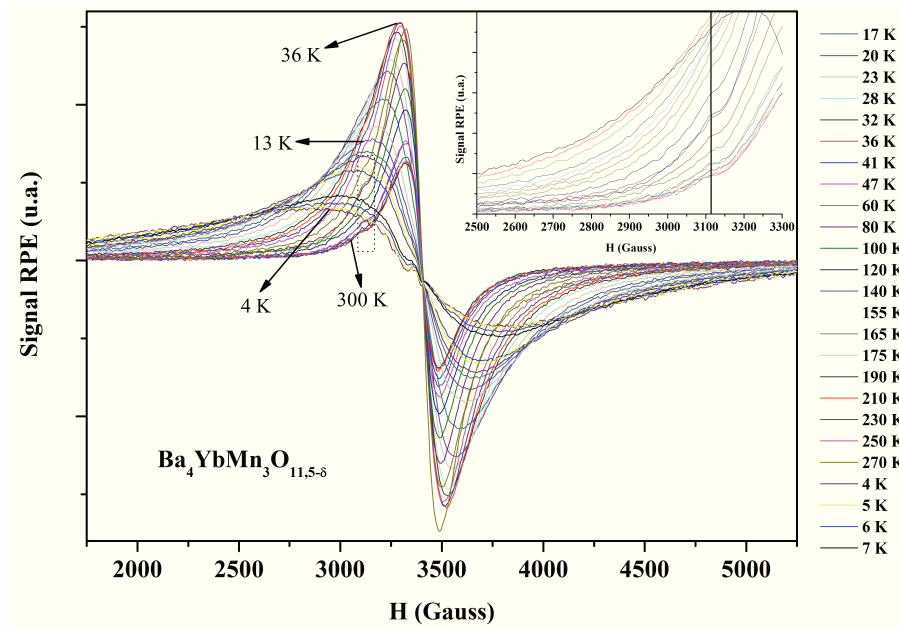


FIGURE 4.36 – Évolution du signal RPE de $Ba_4YbMn_3O_{11.5 \pm \delta}$ en fonction de la température.

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

le signal est trop large pour qu'il puisse être visible. L'ytterbium, au degré d'oxydation +3 possède une configuration électronique $\dots 5s^2 5p^6 4f^{13}$ ($S = 1/2$). L'équipe de Mehta *et al.* a étudié par RPE $CsCdBr_3 : Yb^{3+}$, ils obtiennent pour ce composé un signal composé de deux raies, à 2500 et 2900 Gauss [164]. Bonardi *et al.* ont étudié par RPE des cristaux ($LiNbO_3$) dopés à l'ytterbium ainsi que d'autres codopés (Yb+Mg) [165]. Ils observent que le signal du cristal dopé uniquement avec Yb^{3+} varie entre 1500 et 2500 Gauss, en fonction de l'angle du cristal. Cependant ils constatent, dans le cristal doublement dopés que ce signal se déplace vers les forts champ et il observe une raie à ≈ 3000 Gauss. Étant donné que seuls le manganèse et l'ytterbium sont susceptibles de donner un signal RPE, ce pic a été attribué à Yb^{3+} .

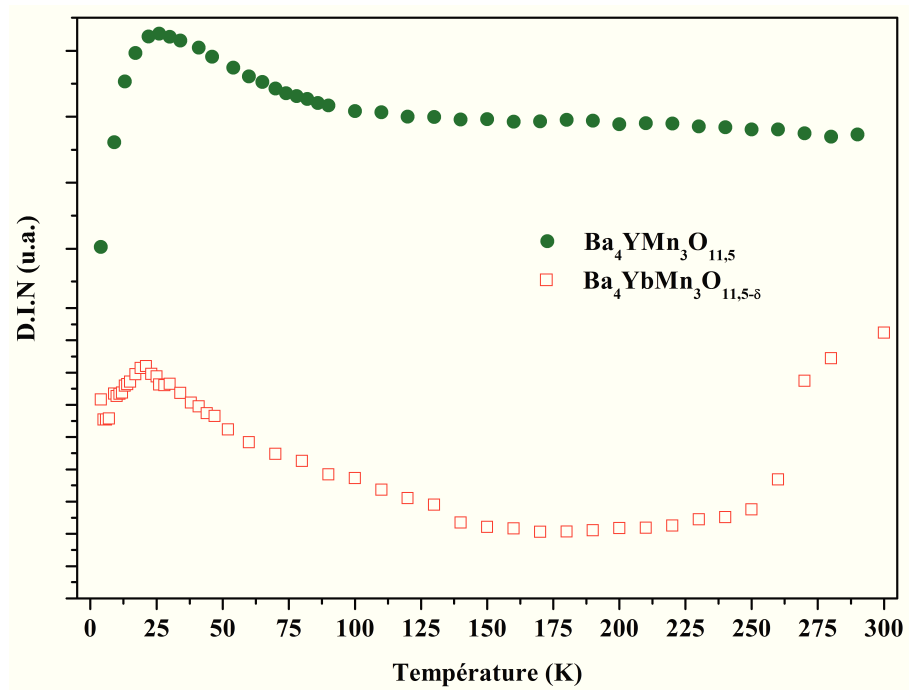


FIGURE 4.37 – Évolution de la double intégrale normalisée de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ et $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température.

La figure 4.37, montre l'évolution de la double intégrale normalisée de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ et $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la température. Cette figure montre que le signal de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ s'élargie lorsque la température diminue, ce qui est typique des composés antiferromagnétiques. Cette évolution permet de localiser précisément la température de Néel à 19 K, ce qui corrobore la T_N obtenue par les mesures d'aimantations.

L'ytterbium n'est pas paramagnétique comme peut l'être l'yttrium, le comportement magnétique de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est donc différent de celui de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$. Bien que la température de Néel de ces deux échantillons soit très proches et que ces valeurs soient très inférieures aux températures auxquelles peuvent être soumis un condensateur, il nous paraît intéressant d'analyser les propriétés diélectriques de ce matériau.

c) Propriétés diélectriques

Afin d'analyser séparément l'effet des grains et des joints de grains, sur les propriétés diélectriques de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$, nous avons réalisé des mesures d'impédance complexe. Les figures 4.38, 4.39 et 4.40 représentent respectivement l'évolution de l'impédance complexe dans le plan de Nyquist, puis l'évolution de la permittivité relative et des tangentes de pertes en fonction de la fréquence, toutes ces mesures ont été réalisées à température ambiante. Sur chacune de ces courbes, les points représentent les résultats expérimentaux alors que les lignes continues représentent la modélisation par le modèle de Cole-Cole.

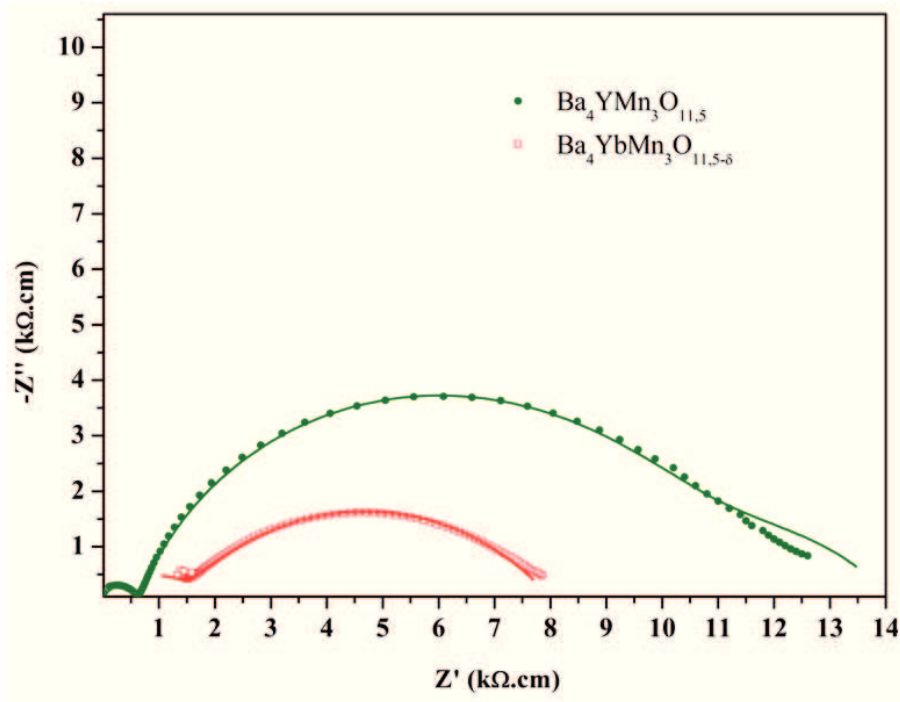


FIGURE 4.38 – Diagrammes de Nyquist de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ et de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, réalisés entre 40 Hz et 5 MHz à température ambiante.

La figure 4.38, montre l'évolution de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ et de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, dans le plan de Nyquist. Cette figure montre clairement deux demi-cercles pour $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, alors que le second composé ne possède qu'une faible portion de cette contribution. La résistance des grains de ce composé a donc été déduite en observant le décalage avec l'origine. Les divers paramètres issus de cette modélisation sont listés et comparés aux valeurs de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ dans le tableau 4.17.

La résistivité des grains de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ (950 Ωcm) est nettement supérieure à celle de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ (620 Ωcm). On constate cependant que la résistivité du joint de grains est nettement inférieure (6 750 Ωcm contre 10 400 Ωcm pour $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$). Dans le chapitre II, il a été montré qu'un recuit sous oxygène permettait d'augmenter la résistivité des grains, il paraît donc surprenant que le composé présentant des lacunes d'oxygène, possède également une résistance de grains plus importante. On observe donc que le remplacement de l'yttrium par l'ytterbium modifie considérablement la résistivité

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

| Composé | R_g (Ωcm) | C_g (nF) | α_g | R_{jg} (Ωcm) | C_{jg} (nF) | α_{jg} |
|--------------------------------|-----------------------------|------------|------------|--------------------------------|---------------|---------------|
| $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ | 620 | 0,03 | 0,94 | 10 400 | 32 | 0,78 |
| $Ba_4Yb Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ | 950 | 0,240 | 0,86 | 6 750 | 320 | 0,57 |

TABLE 4.17 – Paramètres issus de la modélisation des résultats expérimentaux avec le modèle de Cole-Cole de $Ba_4Yb Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ et de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$.

des grains et des joints de grains.

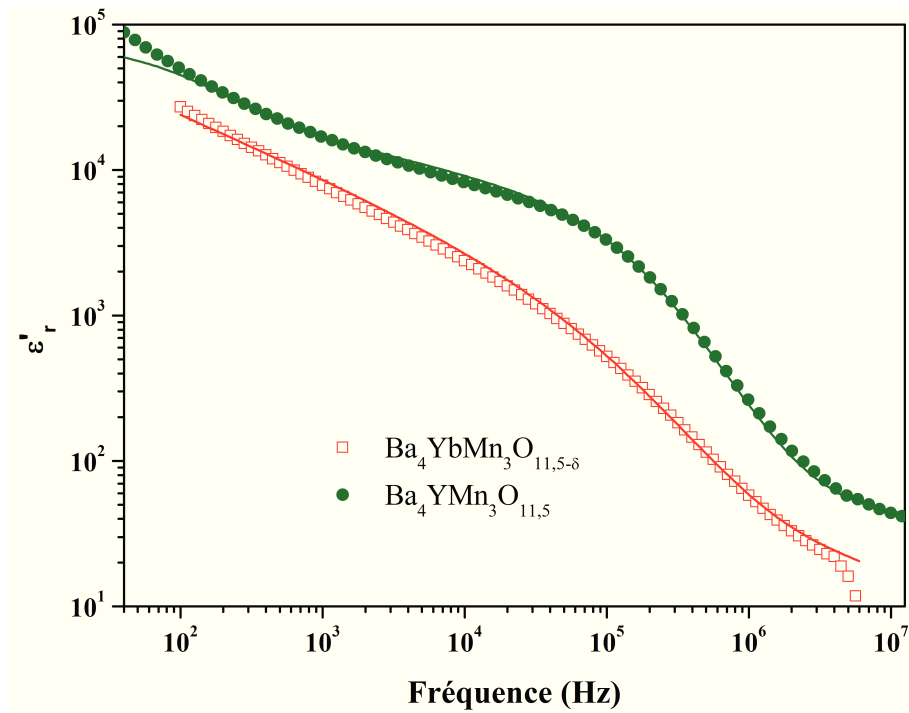


FIGURE 4.39 – Évolution de la permittivité relative de $Ba_4Yb Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ et de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$, mesurés à température ambiante.

Les figures 4.39 et 4.40, montrent l'évolution de la permittivité et de la tangente de perte de $Ba_4Yb Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ et de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ en fonction de la fréquence. La permittivité du composé contenant l'ytterbium, est inférieure à celle du composé contenant l'yttrium. Ce qui s'explique parfaitement, par la différence des résistivités des grains. Car comme ces deux matériaux possèdent de fortes permittivités engendrées par une succession de grains semi-conducteurs et de joints de grains isolants, la modification d'un des deux paramètres, et en l'occurrence des deux à la fois, modifie la réponse diélectrique du matériau. $Ba_4Yb Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ possède une résistivité de grains plus élevés, ce qui explique que la permittivité de cet échantillon soit moins importante que celle de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$, sur tout le domaine de fréquence analysé.

La tangente de perte de ce composé est cependant plus élevée que celle de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$. L'hypothèse simpliste qui permettrait d'expliquer ce comportement

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

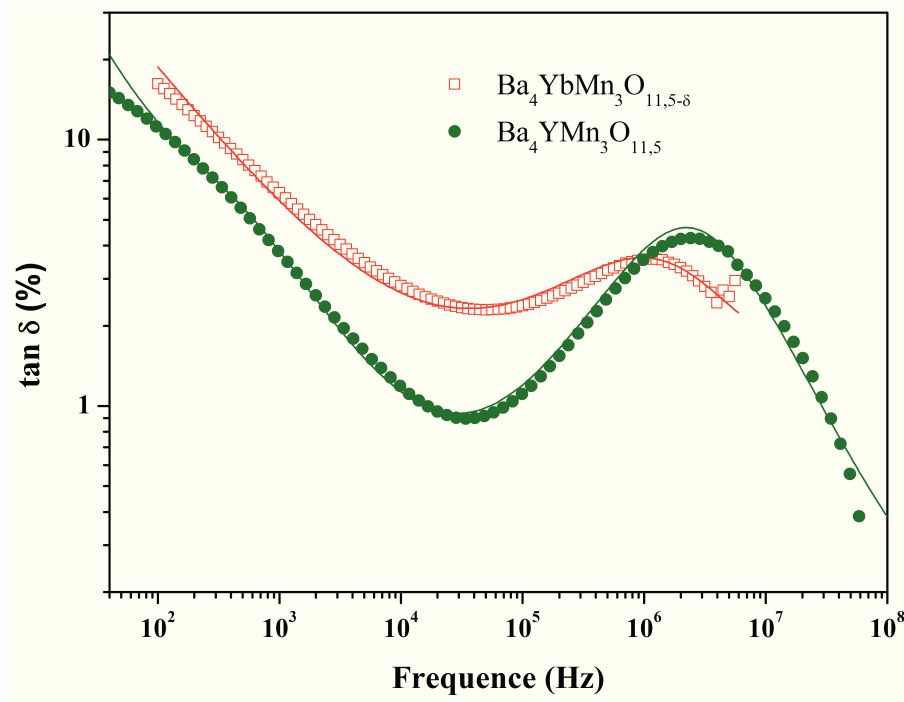


FIGURE 4.40 – Évolution de la $\tan \delta$ de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ et de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, mesurés à température ambiante.

concerne les résistivité de ces échantillons. En effet la résistivité globale de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est de ($R_g + R_{jg} = 7\,700\,\Omega\text{cm}$) alors que celle de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est de $\approx 11\,000\,\Omega\text{cm}$. De plus comme la résistivité des joints de grains de ce composé est inférieure à celle de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, les tangentes de perte associées sont plus élevées.

d) Conclusion

Le remplacement de l'yttrium par l'ytterbium, a permis de synthétiser, par voie citrate modifiée, une perovskite hexagonale de nouvelle composition. $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ est monophasé, il présente une bonne densité (84 %) et une taille de grains moyens de $\approx 1,5\,\mu\text{m}$. Ce composé possède la même structure cristallographique que $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, il cristallise dans une maille rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$), avec les paramètres de maille : $\mathbf{a} = 5,7741(7)\,\text{\AA}$ et $\mathbf{c} = 28,5262(1)\,\text{\AA}$. Cependant ce composé possède une légère sous-stœchiométrie en oxygène, mise en évidence par titration iodométrique.

Les différentes mesures d'impédance complexe mettent en évidence des résistivités de grains plus importantes et des résistivités de joints de grains plus faibles. L'incorporation d'un cation, en configuration octaédrique entre les trimères de manganèse, possédant un rayon ionique proche de celui de l'yttrium, modifie donc la réponse diélectrique des grains et des joints de grains. Comme les propriétés diélectriques de ces deux composés sont principalement gouvernés par le modèle IBL, l'augmentation de la résistivité des grains de $Ba_4YbMn_3O_{11,5\pm\delta}$ conduit à une diminution de la permittivité et la diminution de la

4.2. OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES PAR LA CONCEPTION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU

résistivité des joints de grains, à une augmentation des tangentes de pertes.

Conclusion

Ces dernières années, l'augmentation de la capacité des condensateurs céramiques s'est effectuée en utilisant des matériaux à fortes permittivités. Des condensateurs plans, fabriqués à partir du matériau ferroélectrique complexe $(Pb, Zr)TiO_3$, dont la permittivité avoisine $\epsilon_r \approx 1\,000$ à température ambiante, sont apparus sur le marché [11]. L'inconvénient majeur de ce type de matériau est la dépendance en température, en effet les matériaux ferroélectriques possèdent des pics de permittivité aux environs de la température de Curie (T_C). Dans ce contexte et avec la demande toujours croissante des industriels, de nouveaux matériaux à fortes permittivités ont vu le jour. C'est le cas par exemple de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ qui affiche une permittivité de 10^5 [13], constante sur une large gamme de température (de 100 à 600 K) et de fréquence allant de 10^2 à 10^6 Hz [32, 35].

A l'heure actuelle les propriétés diélectriques exceptionnelles de ce type de matériaux peuvent s'expliquer par un phénomène extrinsèque appelé Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC) [60, 64], même si de nombreux auteurs pensent que d'autres phénomènes sont susceptibles de contribuer à ces fortes réponses, comme par exemple le modèle Double Barrier Layer Capacitance (DBLC) [62, 79, 80, 81, 82] ou encore Surface Barrier Layer Capacitance (SBLC) [83, 84, 85, 86]. Ce premier modèle (IBLC), aujourd'hui largement accepté par la communauté scientifique, décrit des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants. Cependant l'origine exacte de la semi-conductivité des grains ainsi que le caractère isolant des joints de grains, reste encore matière à controverse. Bien que ce matériau semble être un bon candidat pour équiper les futurs condensateurs, ces tangentes de pertes ainsi que ces tensions de claquages, limitent aujourd'hui son industrialisation.

Ce travail avait donc un double objectif, premièrement synthétiser un nouveau matériau qui posséderait des propriétés similaires à CCTO, notamment la permittivité, mais qui ne tomberait pas dans la famille de matériaux possédants ces « travers » ($\tan \delta$ et tension de claquage) et deuxièmement comprendre les mécanismes permettant ces fortes permittivités. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler sur une nouvelle famille de matériaux, à savoir les pérovskites hexagonales. $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$ possède des propriétés analogues au titanate de calcium et de cuivre (ϵ_r et $\tan \delta$), la permittivité colossale qu'il affiche s'explique, tout comme pour CCTO par le modèle IBLC.

La première partie de ce travail a consisté à améliorer les propriétés de $Ba_4YMn_3O_{11,5\pm\delta}$, par l'optimisation des conditions de synthèse ainsi que des conditions de recuit. Une fois

CONCLUSION

le cycle thermique optimum déduit, différentes atmosphères de recuit ont été expérimentées (réductrice : Ar, oxydante : O_2 et sous air). Le point majeur qui est ressorti de cette étude, mis en évidence par diffraction neutronique, est que le recuit sous air engendre des lacunes d'oxygène (au niveau du trimère Mn_3O_{12}), ce qui provoque une diminution de la résistance des grains (alors que la résistance des joints de grains reste identiques) et par conséquent une augmentation de la permittivité relative de ce matériau. Ces premiers travaux ont permis de mieux appréhender les limites du modèle IBLC, avec notamment la prise en compte de l'importance des résistances des grains et des joints de grains.

Comme $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ conserve une permittivité très élevée sur une large gamme de température et de fréquence, nous avons ensuite voulu décortiquer la structure afin de mieux percevoir les différents mécanismes pouvant être responsables de ces propriétés. Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de nombreux défauts d'empilement (macles) ; sans doute favorisée par la présence de lacunes d'oxygène au sein des trimères Mn_3O_{12} , car tous les défauts sont observés au niveau de ces trimères (défaut du type **h**). Ces défauts peuvent selon certains auteurs contribuer aux fortes permittivités (modèle DBLC) [82].

Ce travail a également permis de souligner l'importance de la structure cristalline. En effet, la structure de $Ba_4Y Mn_3O_{11,5\pm\delta}$ peut se décrire comme étant un empilement le long de l'axe **c** de trimères magnétiquement actifs Mn_3O_{12} , séparés par des octaèdres de YO_6 , qui peuvent être assimilés à des barrières « magnétiques ». L'équipe de Yin *et al.* évoque d'ailleurs la possibilité d'un effet IBLC au sein même de la maille [166].

Bien que ces diverses optimisations améliorent les propriétés diélectriques de cette céramique, ces $\tan \delta$ ne permettent pas encore une industrialisation. Cependant ces premières approches ont permis de concevoir de nouvelles méthodes de synthèse qui pourront par la suite être appliquées à d'autres céramiques oxydes.

La troisième partie de ce travail a consisté à optimiser les propriétés diélectriques de ce matériau, par substitution cationique. Qu'elles aient été réalisées sur le site A (site du baryum) ou sur le site B (site du manganèse), ces substitutions provoquent des augmentations considérables des résistances des grains et des joints de grains. Elles ont pour conséquences de fortement diminuer les propriétés diélectriques de ces matériaux, c'est-à-dire la permittivité ainsi que les tangentes de pertes. Aux travers des différentes substitutions expérimentées, il a été possible de déduire une gamme de résistance de grain dite « seuil », c'est-à-dire qu'au delà d'une certaine valeur de résistance, le modèle IBLC ne permet plus d'engendrer des permittivités dites : colossales. Au vu des résultats, cette valeur dite seuil, peut être estimée aux alentours de la centaine d'ohms.

Il a aussi été montré que ces diverses substitutions pouvaient engendrer des lacunes d'oxygène. Ces lacunes peuvent d'une part accroître le nombre de charges libres dans le matériau et ainsi abaisser la résistance des grains et d'autre part elles peuvent conduire à l'apparition de défauts d'empilements, ce qui pourrait également augmenter la permittivité du matériau par un effet DBLC. Cependant même si ces différents défauts conduisent

CONCLUSION

à l'apparition de nombreuses macles, les propriétés diélectriques de ces matériaux, sont majoritairement gouvernées par les résistances des grains et des joints de grains, à savoir le modèle IBLC.

Il semblerait donc que la structure de $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$, engendre à elle seule de très bonnes propriétés diélectriques, son empilement bien que très différent de celui de CCTO serait donc une piste favorable permettant de générer des permittivités très élevées. La littérature fait état de nombreuses pérovskites hexagonales possédant des cations similaires à ceux de $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$, notamment le baryum et le manganèse. On constate en comparant les différentes propriétés diélectriques que l'empilement cristallographique de ces cations joue un rôle primordial.

L'exemple le plus flagrant concerne $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$ (12R) ainsi que son polytype (6H). Ces deux pérovskites hexagonales possèdent les mêmes cations, seulement leurs empilements est différents. $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$ est une succession le long de l'axe c , de trimères $Mn_3 O_{12}$, séparés par des octaèdres de $Y O_6$, alors que son polytype peut se décrire comme une succession de dimères $Mn_2 O_9$, séparée par les octaèdres d'yttrium, liées aux sommets de ces derniers. $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$ engendre une permittivité de $\approx 10^4$ (à 10 kHz et température ambiante) alors que son polytype affiche une permittivité 1000 fois inférieure. Ces différences peuvent s'expliquer par la différence de résistivités des grains ($R_g = 620 \Omega\text{cm}$: 12R et $20 M\Omega\text{cm}$: 6H) et des joints de grains ($R_{jg} = 10\ 400 \Omega\text{cm}$: 12R et $8,4 M\Omega\text{cm}$: 6H) [124]. Ces auteurs précisent également que le polytype 6H possède une valence mixte Mn^{3+}/Mn^{4+} beaucoup plus marqué que $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$ (12R).

D'autres exemples illustrent l'importance de l'empilement, notamment les composés (non ferroélectriques) du type $Ba_3MM'O_9$, comme $Ba_3GaTiNbO_9$, $Ba_3YT iTaO_9$ ou $Ba_3FeTiNbO_9$. Ils possèdent respectivement des permittivités relatives de 45, 35 et 450 à 1 kHz et à température ambiante [167]. Ces pérovskites hexagonales 6H peuvent se décrire comme étant une succession de dimères M'_2O_9 séparés par des octaèdres MO_6 , liés par les sommets. Alors que d'autres pérovskites hexagonales, mais possédant non pas des dimères mais des trimères Mn_3O_{12} ou des tetramères Mn_4O_{15} , séparés par des octaèdres liés par les sommets, comme par exemple $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$ (12R) ou $Ba_5In_{0,93}Mn_4O_{14,40}$ (6H), affichent des permittivités de $\approx 10\ 000$ à 1 kHz et à température ambiante [166]. On peut également citer des composés possédant des trimères (Mn_3O_{12}) mais cette fois, séparés par des « blocs » tétraédriques comme par exemple $BaMn_{0,2}Co_{0,8}O_{2,80}$ qui possède une permittivité relative supérieure à 10 000 à 1 kHz et à température ambiante [168].

Bien que tous ces exemples mettent en relation des cations différents, il est envisageable que l'empilement des cations joue un rôle dans les propriétés diélectriques de ces pérovskites hexagonales. Il serait donc intéressant de synthétiser divers polytypes dérivés de $Ba_4Y Mn_3 O_{11,5\pm\delta}$, avec des groupements de tailles différentes afin de comparer les propriétés diélectriques.

CONCLUSION

Annexes

Annexe A

Publications



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Materials Research Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matresbu



Dielectric properties of hexagonal perovskite ceramics prepared by different routes

Tristan Barbier, Cécile Autret-Lambert ^{*}, Christophe Honstrette, François Gervais, Marc Lethiecq

Université François Rabelais, GREMAN UMR7347 CNRS, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2012

Received in revised form 6 September 2012

Accepted 13 September 2012

Available online xxx

Keywords:

A. Ceramics

B. Chemical synthesis

C. Impedance spectroscopy

D. Dielectric properties

D. Microstructure

ABSTRACT

In this work, four different methods, *i.e.* solid state reaction, citrate sol–gel process, Pechini and microwave are employed to synthesize $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ ceramics. The phase structure of the powders can be well indexed as a 12R hexagonal perovskite crystallizing in space group $R\bar{3}m$. The density and morphology (average grain size) of sintered samples vary with the synthesis processes. The dielectric permittivity and loss tangent of the samples have been measured in the frequency range 1 kHz–1 MHz. The results show that they are very sensitive to the synthesis process. The best properties are obtained for the sample synthesized by citrate process. This compound has a high dielectric permittivity ($\epsilon'_r \approx 10^4$), which is almost frequency independent over the 100 Hz–100 kHz range from room temperature to 150 °C. This has been attributed to the IBLC mechanism. By impedance spectroscopy analysis, all the compounds were found to be electrically heterogeneous, exhibiting semiconducting grains and insulating grain boundaries. Finally, we show that the IBLC model is well adapted to the materials obtained by the modified citrate synthesis route, but not to the ones from the other routes.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Dielectric oxides include a large number of compositions and have many technological applications. Nowadays, there is an increasing demand from industry for such materials. In this context, the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compound has attracted much interest due to its high dielectric constant $\epsilon'_r \approx 10^4 - 10^5$, which remains almost constant in large temperature and frequency ranges [1–3]. This material does not undergo any structural change over the 100–600 K temperature range although the dielectric constant abruptly decreases below 100 K. In order to explain the giant dielectric constant, several models have been proposed [4–7]. The most accepted model is the one where $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ is assumed to be electronically heterogeneous with semi-conducting grains and insulating grain boundaries, known as the internal barrier layer capacitance (IBLC) model [6,7]. It was demonstrated in the literature that the giant dielectric response was very sensitive to the processing conditions and microstructure [8,9]. Moreover, some works showed that Maxwell Wagner relaxation and electrode materials can also contribute to the appearance of a giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [10,11]. Indeed, while mechanisms based on grain boundaries can contribute to the high permittivity, it was demonstrated that an intrinsic relaxation could also be involved in the case of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ family ceramics

[12]. Thus, all mechanisms responsible for the properties observed are still not perfectly identified.

To understand and compare the mechanisms related to these properties, another family of materials was studied. Recent investigations have revealed that materials based on hexagonal perovskites exhibit interesting dielectric properties with high ϵ'_r [13–15]. Here, we have focused on the $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ compound ($\epsilon'_r \approx 10^4$ at room temperature), which exhibits similar properties to those of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [16]. The crystal structure consists, along the stacking direction, of some octahedra (MnO_6 and YO_6) linked by face-sharing (noted h) or corner sharing (noted c) leading to polytypic structures. $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ adopts a 12R structure with a (hbc)₃ stacking sequence and contains Mn_3O_{12} trimers linked by corner-sharing octahedral (YO_6).

Since the physical and electrical properties may depend on microstructure, we have synthesized $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ by different routes in order to obtain different densities and microstructures. The elaboration, structural and microstructural characterization as well as impedance spectroscopy analysis of $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ are reported in this paper.

2. Experimental procedure

2.1. Synthesis

BaCO_3 , Y_2O_3 and MnO were selected as the starting materials for all synthesis processes. The $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ powders were synthesized by four different methods described below.

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 247 367 610; fax: +33 247 366 666.
E-mail address: cecile.autret-lambert@univ-tours.fr (C. Autret-Lambert).

1 Solid state reaction

$\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ was prepared by solid state reaction in air. The raw materials were weighed in appropriate proportions and intimately ground in an agate mortar. The mixture was first heated at 1200 °C. The powder was cold pressed into pellets and sintered at 1400 °C for 20 h. This stage was repeated several times to obtain a single phase.

2 Modified citrate method

$\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ was synthesized by an organic gel-assisted citrate process. It consists in the gelation by an auxiliary organic polymer of an aqueous nitrate solution containing all the required cations in the appropriate ratios, followed by the calcination of the as-obtained gel [17]. The stability of the solution against hydrolysis or condensation is improved by complexing the cations with a chelating agent such as citric acid. In the first step, the starting materials reacted with nitric acid to form nitrate solutions. Solutions were mixed in the stoichiometric ratio and homogenized by magnetic stirring. Cations were chelated by addition of a triammonium citrate solution with a suitable composition (one citric acid per valence of each metal). The gelation was obtained by dissolution of acrylamide and *N,N'*-methylene-bis-acrylamide monomers, heating up to about 100 °C. The gel was decomposed at about 500 °C for 20 h to result in a porous black powder. The resulting powder was annealed twice at 1400 °C for 20 h in air.

3 Microwave

Microwave sintering is an attractive technique for materials fabrication. Its advantage is to produce ceramics with a very short processing time. The starting materials for synthesis of the $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ powder were BaCO_3 , Y_2O_3 and MnO with a purity of 99%. The stoichiometric amount of precursor powders was mixed and grinded in an agate mortar. The mixture was then submitted to microwaves in a traditional 1200 W microwave oven. The samples were heated 4 times for a period of 30 min. After each heating step, the samples were crushed. Then, the precursor powders were pressed into pellets and sintered in a muffle furnace at 1400 °C for 20 h.

4 Pechini method

Pure metal nitrates $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ were weighted at the stoichiometric ratio and then dissolved in distilled water. After the complete dissolution, citric acid (CA) was added and dissolved by stirring. The mix was heated and stirred with a magnetic agitator to obtain a viscous solution. At this stage, ethylene glycol (EG) was added in a molar ratio of EG to CA. Two materials were prepared with two different ratios of EG/CA = 1:1 and EG/CA = 1:2, respectively. It can be noted that a specific molar ratio of (AC + EG) to total metal ions (4:1) was achieved to have a homogeneous solution [18,19]. Heating and stirring were continued until the solution started solidifying, forming a gel-like porous mass. This was ground in an agate mortar and pressed into pellets which were annealed twice at 1400 °C for 20 h.

The phase formation of sintered pellets has been identified using X-ray diffraction (Bruker D8) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation of wavelength ≈ 1.5418 . The diffraction patterns were recorded in 2θ range of 10–110° with a step size of 0.02°. Rietveld refinement of the crystal structures was carried out with the FullProf software [20]. The morphology and microstructural analysis of the powders and pellets were performed by scanning electron microscopy (Hitachi 4160-F). To determine the dielectric properties, Au electrodes were sputtered (≈ 350 nm) onto the faces of sintered pellet prior to electrical characterization. The dielectric constant and loss tangent (or conductivity) were measured at 300 K in a frequency range from 40 Hz to 100 MHz using an Agilent 4294A impedance analyzer and its holder for pellets (Agilent 16451B).

3. Results and discussion

The same sintering conditions were applied to all the samples studied (1400 °C 20 h in air). In Fig. 1, the X-ray diffraction patterns of samples prepared by the different routes are compared.

For all the samples, the main phase possesses a hexagonal structure with the space group $R\bar{3}m$ (no. 166) corresponding to $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ compound [16]. Small peaks at 2θ close to 29.1° and 33.8° (noted by asterisks in Fig. 1) were observed in all the

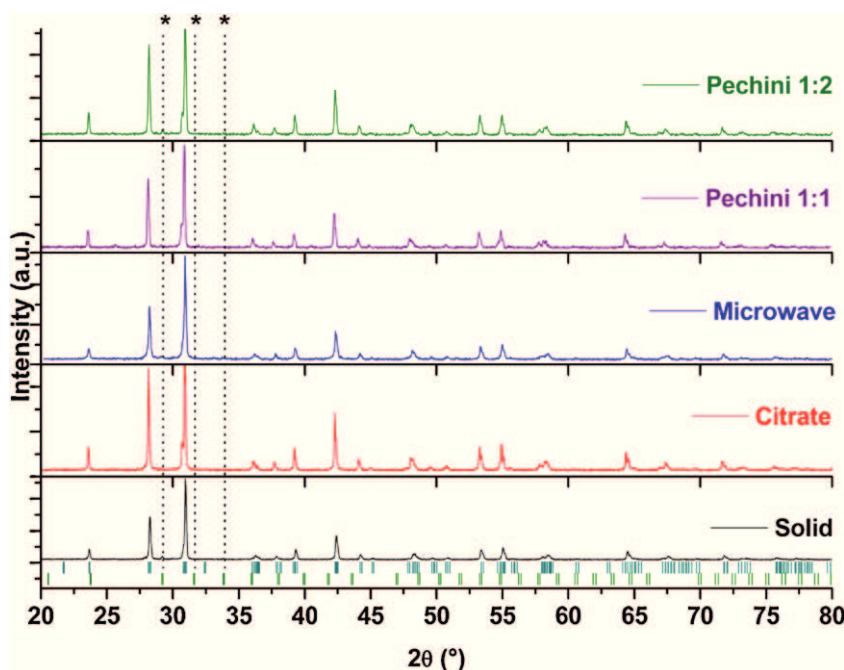


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$ compounds synthesized by different routes. Stars in the figure indicate the peak due to Y_2O_3 phase with SG $Ia\bar{3}$.

Table 1

| Samples # | #Solid | #Citrate | #Microwave | #Pechini 1:1 | #Pechini 1:2 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| a (Å) | 5.7788(4) | 5.7954(3) | 5.7876(2) | 5.7821(4) | 5.7815(3) |
| c (Å) | 28.501(4) | 28.680(1) | 28.547(7) | 28.658(2) | 28.635(7) |
| Volume (Å ³) | 824.28(6) | 834.22(3) | 828.13(6) | 829.76(8) | 828.94(1) |
| R -Bragg factor (%) | 4.40 | 5.02 | 5.85 | 7.30 | 4.80 |
| χ^2 | 1.42 | 1.22 | 1.40 | 1.35 | 1.22 |
| % (weight) of Y ₂ O ₃ (SG: $Ia\bar{3}$) | 1.4(1) % | 0% | 1.2(1) % | 0.4(2) % | 1.5(3) % |
| R_g (Ω) | 7400 | 620 | 9500 | 190,000 | 2090 |
| R_{gb} (Ω) | 43,000 | 11,000 | 39,500 | 1,400,000 | 61,000 |
| Density | 87% | 78% | 74% | 71% | 77% |
| Grain size range/average | 0.3–2.9 μm/1.4 μm | 0.4–3.7 μm/1.9 μm | 0.4–2.9 μm/1.1 μm | 0.8–5.2 μm/1.1 μm | 0.4–3.2 μm/1.7 μm |
| Activation energy for the bulk (eV) | 0.23(4) | 0.15(7) | 0.17(3) | 0.26(8) | 0.22(9) |
| Activation energy for the grain boundary (eV) | 0.41(4) | 0.31(6) | 0.37(2) | 0.46(6) | 0.47(8) |

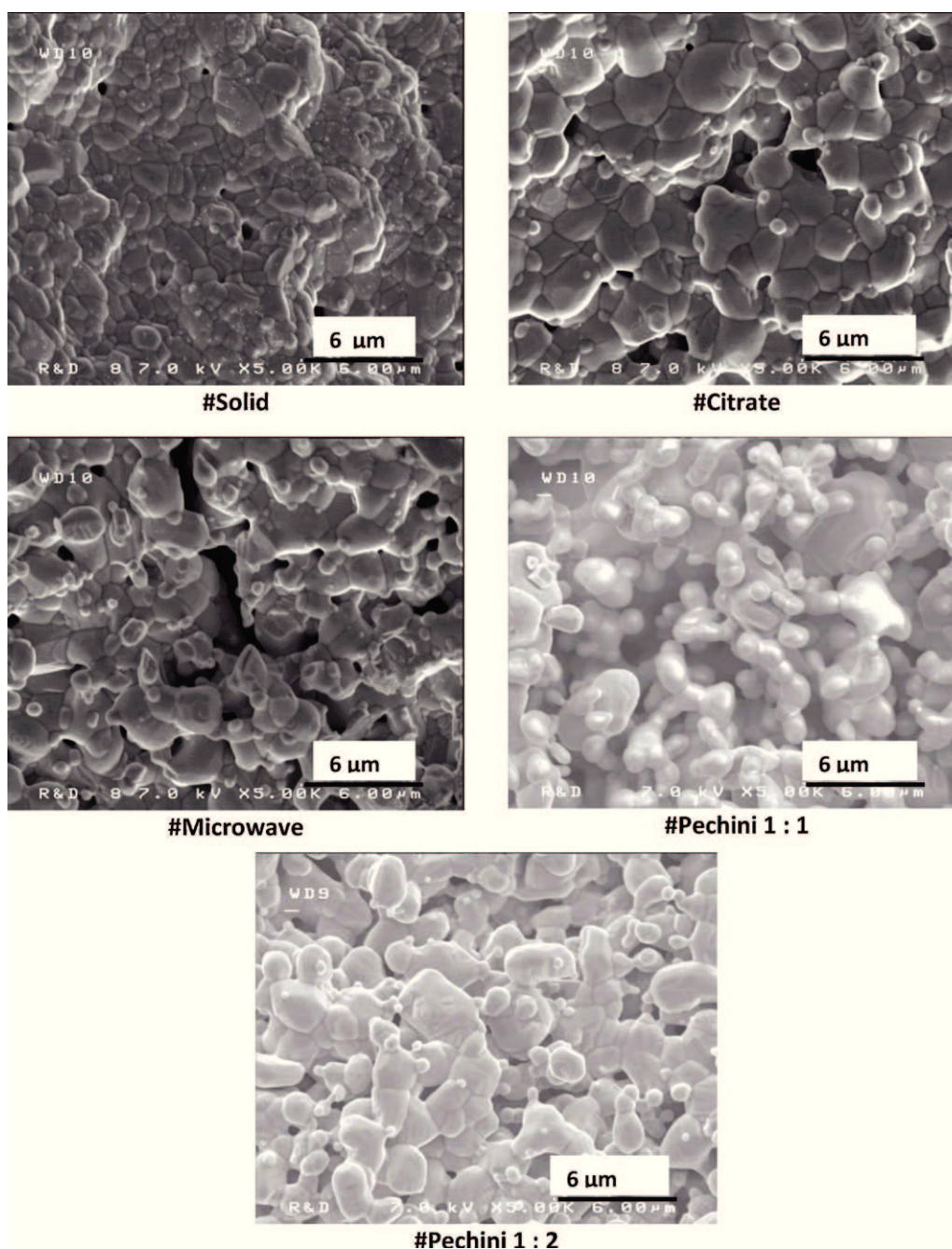


Fig. 2. SEM micrographs of sintered pellets of Ba₄YMn₃O_{11.5} compounds.

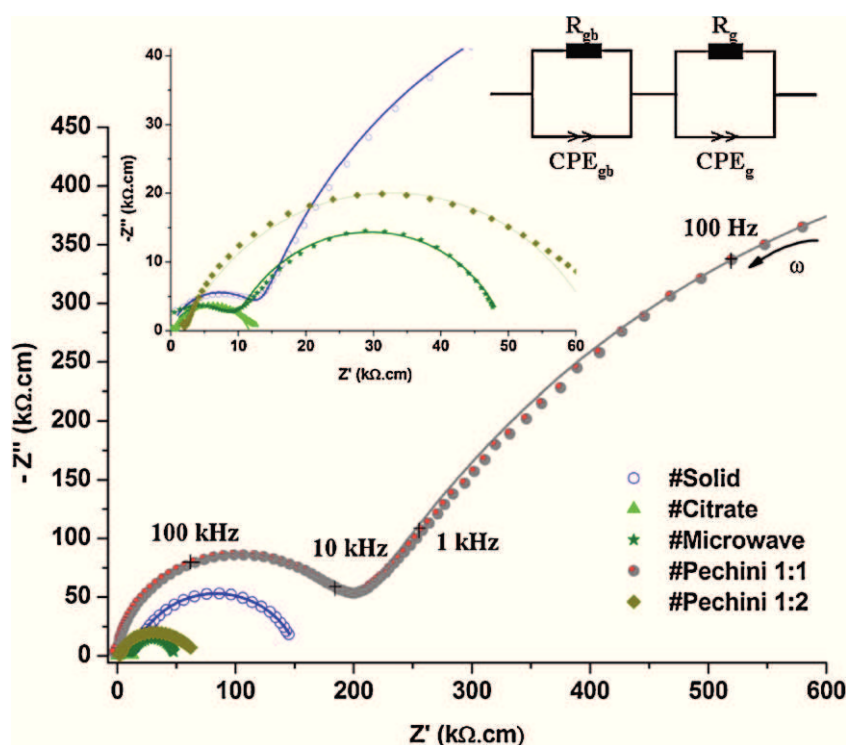


Fig. 3. Cole–Cole plot of impedance at room temperature for $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$ ceramics. The insets show an enlarged view for the highest frequency data close to the origin and the equivalent circuit used to represent the grain and grain-boundary effects.

samples except for the one obtained by sol–gel citrate method. These two peaks are typical of Y_2O_3 phase with the space group $1a\bar{3}$ (no. 206). The observation of such a second phase was also reported by other authors [21] on similar materials like $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ or $\text{Ba}_4\text{PrMn}_3\text{O}_{12}$ with CeO_2 and Pr_6O_{11} , respectively.

From the XRD patterns of the samples, the lattice parameters a , c and unit cell volume V were calculated. The calculated cell parameters are slightly different according to the synthesis route (see Table 1). For the sample #Citrate, lattice parameters did not differ from values mentioned in the literature [16]. The variation of a , c and V likely arises due to the combination of two factors: (i) the ratio of Y_2O_3 in the compounds and (ii) the existence of numerous defects due to the oxygen ratio within the sample. In fact, in the hexagonal perovskite, the structure related to perovskite structure can be considered in the form of a cubic layer (c) or a hexagonal layer (h) depending on the neighboring layers along the c direction. The $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ structure can be described by the sequence $(\text{hhcc})_3$, etc., i.e. the Y cations are located in the corner-sharing octahedra, whereas the Mn cations are located in the face-sharing octahedra to form Mn_3O_{12} trimmers. In such hexagonal perovskites, this stacking could change and different polytypes could be found as the oxygen vacancy concentration varies [22,23]. Concerning the ratio of Y_2O_3 phase, the structure refinement allowed it to be quantified (Table 1). The rate depends on the synthesis route but remains close to 1%. However, the Y_2O_3 rates alone do not explain the differences between the cell parameters. Another explanation could be that the sintering temperature is not reached for all the synthesis routes.

The density ρ of compounds in kg m^{-3} was calculated from XRD data using the following equation: $\rho = (ZM)/(N_A V)$, where Z is the number of atoms in the unit cell, M is the molecular weight of the material (kg mol^{-1}), N_A is the Avogadro number and V is the unit cell volume in m^3 . The density values are summarized in Table 1. The density of the sample #Solid obtained by solid state reaction is much higher (87%) than those of samples made by the wet

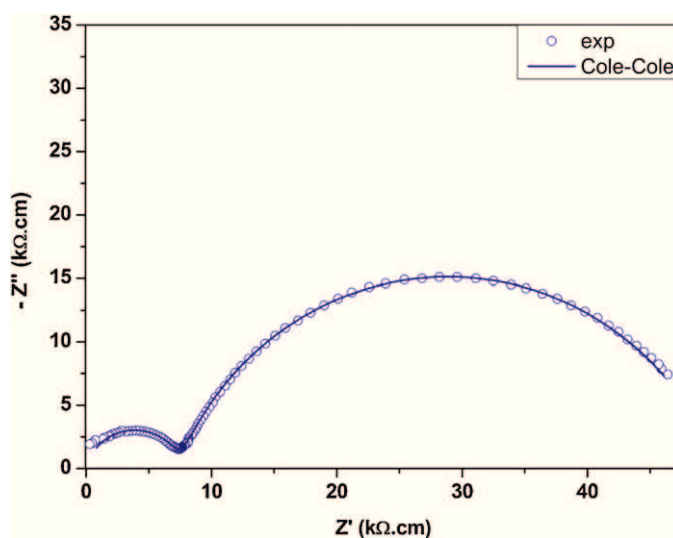


Fig. 4. Complex impedance plots for $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$ at room temperature prepared by solid-state reaction. The scatters are experimental data and the solid line is a fit with the Cole–Cole model and with the equivalent circuit shown in the insert of Fig. 3.

methods (<80%). This fact is surprising because the liquid synthesis leads to small particle sizes as compared to the solid state reaction, and thus the sintering behavior should be better. However, an agglomeration of the nanopowders could decrease the densification. In the case of solid reaction, the presence of Y_2O_3 impurities could also play the role of sintering additive and then improve the shrinking process. In the case of liquid reactions, Y_2O_3 does not seem to act on the sintering, since sample #Citrate which does not contain any impurities possesses the highest density. Nevertheless, whatever the wet synthesis route, the ceramics display density values lower than 80%.

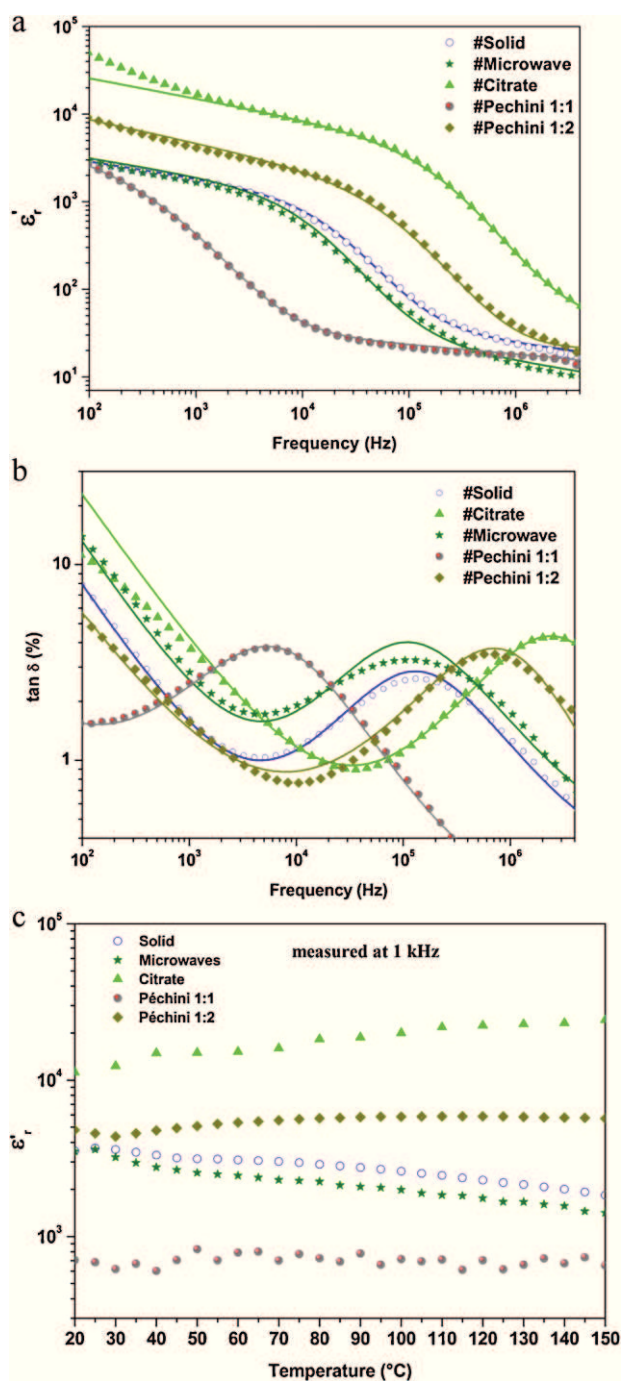


Fig. 5. Frequency dependence of permittivity (a) and dielectric loss (b) of $\text{Ba}_4\text{Y Mn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ samples at room temperature. The solid lines correspond to the fit of the curves with the Cole–Cole model. (c) The temperature dependence of the relative permittivity (ϵ_r) at 1 kHz for all $\text{Ba}_4\text{Y Mn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ pellets.

SEM micrographs are shown in Fig. 2 for samples synthesized by all different routes in this study. As expected, the SEM analysis revealed the presence of secondary phase (Y_2O_3), corresponding to the small white and round particles (for example in Fig. 2a). Moreover, the images show that the sintering was not optimal, with some residual porosity observed among micron-sized loosely connected grains. For sample #Solid, the grain size is smaller but the microstructure reveals that the grains are interconnected in accordance with the density. For the other samples, one notes a large dispersion in grain sizes with micron-sized grains co-existing with smaller ones.

Complex impedance spectroscopy is a powerful tool for separating the grain, the grain boundary and the interface effects [24,25]. Fig. 3 shows the plots of the real part of impedance (Z') as a function of its imaginary part (Z''), at room temperature, of $\text{Ba}_4\text{Y Mn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ pellets synthesized by different routes. Two distinct semi-circles are observed which can be associated with two dielectric relaxation processes. According to Debye's model, a material having two relaxations times gives rise to two ideal semicircles centered on the real axis [26]. A first semicircle (at higher frequencies) is attributed to transport phenomena in the grain and another (at lower frequencies) is related to phenomena at grain boundaries. This relationship between microstructure and properties of the materials can be investigated thanks to an equivalent electrical circuit model used to fit one semi-circle. In order to fit correctly the data and take into account the contribution of dipoles interactions to conduction, the introduction of a constant-phase-element (CPE) is required, leading to the Cole–Cole model [27–29]. This could be linked to varying composition or to a non-uniform current distribution. The model includes two circuits in series, each being made up of a resistor R connected in parallel with a CPE (inset in Fig. 3). This is an indication that the higher permittivity could be explained thanks to the IBL model [6]. The best fitting is shown in Fig. 4 by a solid line. From these results, the resistance of the grains (R_g) and of the grain boundaries (R_{gb}) can be estimated. When the first semi-circle is not observed, the non-zero intercept at high frequency provides an estimation of R_g . The R_g values change considerably according to the synthesis route from 620 Ω for sample #Citrate up to 190,000 Ω for sample #Pechini 1:1, and when the R_g value is low, then permittivity is high as seen in Table 1. It should be noted that here the resistivity of grains is higher than that of the semiconducting grains found in CCTO, for which $R_g \approx 70 \Omega$. One can also note that the values of R_{gb} are significantly higher than those of R_g , which is in agreement with the IBL model predictions.

Fig. 5a shows the real part of permittivity as a function of frequency at room temperature for the different samples. The results show that all samples have high dielectric constants, but also high dielectric losses. In Fig. 5a, it can be seen that, as frequency increases, the real part of permittivity decreases. A plateau region is observed at low frequency, followed by a drop with a light slope. The sample #Citrate exhibits better frequency stability, this is a characteristic of Debye relaxation [30,31]. The drop moves towards low frequencies for other synthesis routes. The values of ϵ_r are high, close to 10^3 – 10^5 , but change according to grain sizes. The highest dielectric constant is obtained for the compound having a large grain size; this is in agreement with the literature and IBL model predictions [8]. Moreover, the relation between the second phase Y_2O_3 and the values of permittivity was not evidenced. The loss tangent, $\tan \delta$, is plotted versus frequency in Fig. 5b. Following a decrease of $\tan \delta$, a peak appears, the frequency of which depends on the synthesis route. The maximum value of loss tangent occurs at a certain frequency where ϵ_r is low, i.e. stored energy is minimum. The loss tangent curves indicate a relaxation behavior with two distinct peaks that can be attributed to grain and grain boundaries. This is most probably a Maxwell–Wagner type relaxation where interfacial polarization arises from grain and grain boundary interfaces [32]. Fig. 5b shows that the dielectric loss is lower for the samples fabricated using the powders synthesized by the Pechini method (1:2) and citrate process. These two samples also possess the highest permittivity, with $\epsilon_r \approx 10^4$.

Fig. 5c shows the temperature dependence of the relative permittivity (ϵ_r) at 1 kHz for all $\text{Ba}_4\text{Y Mn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ pellets. The $\text{Ba}_4\text{Y Mn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ pellets, synthesized by different way, show weakly temperature-dependent (from RT to 150 $^{\circ}\text{C}$) high dielectric permittivities of about 1.5×10^4 for citrate method, 5×10^3 for

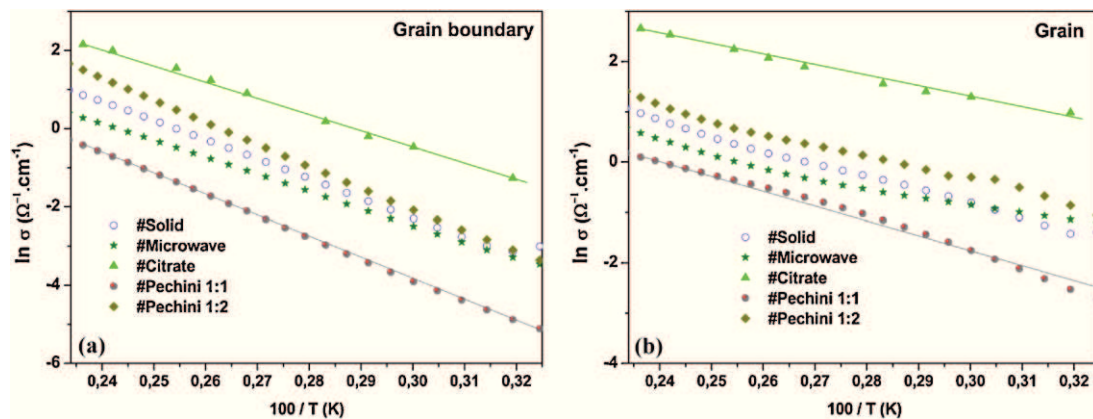


Fig. 6. Temperature dependencies of grain boundary (a) and grain (b) conductivity for $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ pellets synthesized by different way.

Pechini 1:2, and 3×10^3 , 2×10^3 , 6.5×10^2 for solid, microwave and Pechini 1:1 method, respectively. This is in agreement with the Kuang et al. results [16]. This high permittivity, almost constant over a wide temperature range can may be interesting for microelectronic devices.

The Arrhenius plots of bulk and grain boundary conductivities of different pellets are shown in Fig. 6. The high temperature activation energies were calculated following the Arrhenius law and the expression can be described as [33]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

where σ_0 is the prefactor, E_a is the activation energy, k_B is Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. From slopes of the fitted straight lines, the activation energies of the bulk and the grain boundary were calculated and shown in Table 2.

The activation energies are 0.23 and 0.41 eV for the Bulk and grain boundary, respectively, for the pellet synthesized by the solid state reaction. These results are in good agreement with values obtained by Kuang et al. with the same synthesis method, 0.242 eV for the bulk and 0.416 eV for the grain boundary [16]. Other values of the activation energies (listed Table 2) and more precisely the grain boundary activation energies of all pellets, are comparable with those observed in CCTO (0.47–0.63 eV) [6,34].

4. Conclusion

$\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5\pm\delta}$ powders were prepared by different methods and their characteristics studied. The investigations by XRD of these powders showed the presence of Y_2O_3 impurities, except for the sample prepared by citrate process. The dielectric properties of ceramic samples exhibit anomalous dielectric constants. The high dielectric constants observed are in agreement with IBLC model predictions, based on the coexistence of semi-conducting grains and insulating grain boundaries. Taking account the influence of the grain boundaries, no link can be made between these properties and the Y_2O_3 impurity within the materials.

The morphology of each sample was analyzed by scanning electron microscopy. The one having the highest average grain size is the one which also has the highest permittivity across the

frequency domain. It is the sample produced by modified citrate process, making it a preferred synthesis method for high permittivity ceramic materials.

References

- [1] A. Deschanvres, B. Raveau, F. Tollemer, Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) 4077–4078.
- [2] A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, Solid State Commun. 115 (2000) 217–220.
- [3] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, Solid State Sci. 4 (2002) 347–351.
- [4] S.F. Shao, J.L. Fang, P. Zheng, C.L. Wang, Solid State Commun. 142 (2007) 281–286.
- [5] J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, Solid State Commun. 135 (2005) 260.
- [6] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2153–2155.
- [7] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, Shirane, Phys. Rev. B 71 (2005) 014118.
- [8] V. Brizé, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, F. Gervais, Mater. Sci. Eng. B 129 (2006) 135–138.
- [9] V. Brizé, C. Autret-Lambert, J. Wolfman, M. Gervais, F. Gervais, P. Simon, Solid State Sci. 11 (2009) 875.
- [10] R. Bodeux, M. Gervais, J. Wolfman, C. Autret-Lambert, G. Liu, F. Gervais, Thin Solid Films 520 (2012) 2632–2638.
- [11] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, Phys. Rev. B 70 (2004) 172102.
- [12] S. Krohns, J. Lu, P. Lunkenheimer, V. Brizé, C. Autret-Lambert, M. Gervais, F. Gervais, F. Bourée, F. Porcher, A. Loidl, Eur. Phys. J. B 72 (2009) 173.
- [13] G.M. Keith, C.A. Kirk, K. Sarma, N. McN Alford, E.J. Cussen, M.J. Rosseinsky, D.C. Sinclair, Chem. Mater. 16 (2004) 2007–2015.
- [14] C. Vineis, P.K. Davies, T. Negas, S. Bell, Mater. Res. Bull. 31 (1996) 431–437.
- [15] P. Mallinson, J.B. Claridge, D. Iddles, T. Price, R.M. Ibberson, M. Allix, M.J. Rosseinsky, Chem. Mater. 18 (2006) 6227–6238.
- [16] X. Kuang, C. Bridges, M. Allix, J.B. Claridge, H. Hughes, M.J. Rosseinsky, Chem. Mater. 18 (2006) 5130–5136.
- [17] A. Douy, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 699–707.
- [18] M.P. Pechini, US Patent 3,330,697 (11 July 1967).
- [19] X. Li, V. Agarwal, M. Liu, J.W. Rees, J. Mater. Res. 15 (1999) 2393.
- [20] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B: Condens. Matter 192 (1993) 55–69.
- [21] K.B. Antonio, F. Fuentes, Amador Ulises, J. Solid State Chem. 177 (2003) 714–720.
- [22] T. Negas, R.S. Roth, J. Solid State Chem. 3 (1971) 323.
- [23] X. Kuang, H. Zhu, M. Allix, C.A. Bridges, M.J. Rosseinsky, Y. Li, J. Matter. Chem. 22 (2012) 8103–8109.
- [24] H. Xue, X. Guan, R. Yu, Z. Xiong, J. Alloys Compd. 482 (2009) L14–L17.
- [25] D.C. Sinclair, A.R. West, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3850–3856.
- [26] P. Debye, Polar Molecules, The Chemical Catalog, New-York, 1929.
- [27] S.G.O.G. Martinsen, Trans. Biomed. Eng. 52 (2005) 132–135.
- [28] K.S. Cole, C.H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341–351.
- [29] K.S. Cole, C.H. Cole, J. Chem. Phys. 10 (1941) 98–105.
- [30] L. Feng, M. Shen, W.W. Cao, J. Appl. Phys. 95 (2004) 6483.
- [31] S.M. Moussa, B.J. Kennedy, Mater. Res. Bull. 36 (2001) 2525.
- [32] J. Liu, C.G. Duan, W.G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Phys. Rev. B 70 (2004) 144106.
- [33] Y.H. Lin, J.N. Cai, M. Li, C.W. Nan, J.L. He, J. Appl. Phys. 103 (2008) 074111.
- [34] T. Fang, H. Shiao, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 2072.

PUBLICATIONS

Bibliographie

- [1] Sun Tai-Ping, Lee Si-Chen, Liu Kou-Chen, Pang Yen-Ming, and Yang Sheng-Jenn. High-performance metal/ SiO_2 /InSb capacitor fabricated by photoenhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 68(7) :3701–3706, 1990.
- [2] L. Goux, M. Gervais, F. Gervais, C. Champeaux, and A. Catherinot. Pulsed laser deposition of ferroelectric BST thin films on perovskite substrates : an infrared characterization. *The International Journal of Inorganic Materials*, 3(7) :839–842, 2001.
- [3] L. Goux, M. Gervais, A. Catherinot, C. Champeaux, and F. Sabary. Crystalline and electrical properties of pulsed laser deposited BST on platinized silicon substrates. In *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 303, pages 194 – 200, LMP-STMicroelectronics, Tours, France, 2002.
- [4] L. Goux, M. Gervais, F. Gervais, A. Catherinot, C. Champeaux, and F. Sabary. Characterization of pulsed laser deposited $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ on Pt-coated silicon substrates. In *Materials Science in Semiconductor Processing*, volume 5, pages 189 – 194, LMP-STMicroelectronics, Tours, France, 2002.
- [5] L. Goux, M. Gervais, F. Gervais, A. Catherinot, C. Champeaux, and E. Bruneton. Role of Ti out-diffusion from a Pt/Ti bi-layer on the crystalline growth of $(Ba, Sr)TiO_3$: A transmission electron microscopy investigation. *Thin Solid Films*, 515(4) :1260 – 1265, 2006.
- [6] C. Gervais, D. Veautier, M.E. Smith, F. Babonneau, P. Belleville, and C. Sanchez. Solid state ^{47}Ti , ^{87}Sr and ^{137}Ba NMR characterisation of mixed barium/strontium titanate perovskites. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 26(3) :147 – 152, 2004.
- [7] A. Bardaine, P. Boy, P. Belleville, O. Acher, and F. Levassort. Improvement of composite sol-gel process for manufacturing 40 μm piezoelectric thick films. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(8) :1649 – 1655, 2008.
- [8] E. Bouyssou, R. Jerisian, N. Cezac, P. Leduc, G. Guegan, and C. Anceau. Wafer level reliability and leakage current modeling of PZT capacitors. *Materials Science and Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology)*, 118(1) :28 – 33, 2005.
- [9] M.T. Chentir, E. Bouyssou, L. Ventura, G. Guegan, and C. Anceau. Impact of lanthanum on PZT resistance degradation. *Ferroelectrics*, 362 :123 – 127, 2008.
- [10] M.-T. Chentir, L. Ventura, E. Bouyssou, and C. Anceau. Cavity origin and influence on reliability in lead zirconate titanate thin film capacitors. *Journal of Applied Physics*, 106(5) :054108, 2009.
- [11] M.T. Chentir, E. Bouyssou, L. Ventura, and C. Anceau. Leakage current evolution versus dielectric thickness in lead zirconate titanate thin film capacitors. *Journal of Applied Physics*, 105(6) :061605, 2009.
- [12] T. Hoshina, K. Takizawa, Li Jianyong, T.K. Asama, H. Kakemoto, and T. Tsurumi. Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)*, 47(9) :7607 – 7611, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [13] A. Deschanvres, B. Raveau, and F. Tollemer. Remplacement de métal bivalent par le cuivre dans les titanates de type perovskite. *Bull. Soc. Chim. fr*, pages 4077–4078, 1967.
- [14] M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight. High Dielectric Constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ Phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 151(2) :323–325, 2000. doi : DOI : 10.1006/jssc.2000.8703.
- [15] L. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen, and D. Vanderbilt. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(21) :2141121, 2002.
- [16] Bertrand Barbier. *Elaboration et caractérisation de condensateurs à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ à forte permittivité relative pour l'électronique de puissance*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009.
- [17] J. L. Cohn, M. Peterca, and J. J. Neumeier. Giant dielectric permittivity of electron-doped manganite thin films, $Ca_{(1-x)}La_{(x)}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.03$). *Journal of Applied Physics*, 97(3) :034102, 2005.
- [18] X. Kuang, C. Bridges, M. Allix, J. B. Claridge, H. Hughes, and M. J. Rosseinsky. Internal Barrier Layer Capacitance Effect in Hexagonal Perovskite $Ba_4YMn_3O_{11.5}$ Ceramics. *Chemistry of materials*, (18) :pp 5130 – 5136, 2006.
- [19] Charles kittel. *Physique de l'état solide*. DUNOD, 1998.
- [20] T. Gruner and D. G. Welsch. Green-function approach to the radiation-field quantization for homogeneous and inhomogeneous Kramers-Kronig dielectrics. *Physical Review A*, 53(3) :1818, 1996.
- [21] Edwin J. Houston. *Electricity in Every-day Life*. P.F. Collier & Son, 1905.
- [22] V.M. Goldschmidt. *Geochemische verteilungsgesetze der element*, VII, VIII, 1927.
- [23] E. C. Subbarao. Ferroelectric and antiferroelectric materials. *Ferroelectrics*, 5(1) :267–280, 1973.
- [24] Akihiro Hamano, Tooru Atake, and Yasutoshi Saito. Successive phase transitions of $BaTiO_3$ ceramics synthesized by powder-calcination. *International Journal of High Technology Ceramics*, 4(1) :41 – 50, 1988.
- [25] G. Godefroy, P. Lompre, and C. Dumas. Pure and doped barium titanate. crystal growth and chemical composition. *Materials Research Bulletin*, 12(2) :165 – 169, 1977.
- [26] M.K. Lee, T.K. Nath, C.B. Eom, M.C. Smoak, and F. Tsui. Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric $BaTiO_3$ substrate. *Applied Physics Letters*, 77(22) :3547 – 3549, 2000.
- [27] JCPDS. Powder diffraction files phases - inorganic phases. Card : 31-0174, 1998.
- [28] JCPDS. Powder diffraction files phases - inorganic phases. Card : 05-0626, 1998.
- [29] W. Kanzig M. Anlicker, H.R. Brugger. *Helv. Phys. Acta*, 27 :99 – 124, 1954.
- [30] H.T. Martirena and J.C. Burfoot. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics. *Journal of Physics C (Solid State Physics)*, 7(17) :3182 – 3192, 1974.
- [31] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas, and M. Marezio. Synthese et caracterisation d'une serie de titanates perowskites isotopes de $[CaCu_3](Mn_4)O_{12}$. 29(2) :291, 1979.
- [32] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. *Solid State Communications*, 115(5) :217, 2000.
- [33] S. M. Moussa and B. J. Kennedy. Structural studies of the distorted perovskite $Ca_{0.25}Cu_{0.75}TiO_3$. 36(13-14) :2525, 2001.

BIBLIOGRAPHIE

- [34] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 293(5530) :673–676, 2001.
- [35] M. A. Subramanian and A. W. Sleight. $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites : high dielectric constants and valence degeneracy. *Solid State Sciences*, 4(3) :347, 2002.
- [36] M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. He, and D. Vanderbilt. Extrinsic models for the dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. 94(5) :3299, 2003.
- [37] A. Collomb, D. Samaras, B. Bochu, J. Chenavas, M. N. Deschizeaux, G. Fillion, J. C. Joubert, and M. Marezio. Magnetic structures of some $[AC_3](B_4)O_{12}$ compounds with a perovskite-like structure. *Physica B+C*, 86-88(Part 2) :927, 1977.
- [38] A. Koitzsch, G. Blumberg, A. Gozar, B. Dennis, A. P. Ramirez, S. Trebst, and S. Wakimoto. Antiferromagnetism in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ studied by magnetic Raman spectroscopy. 65(5) :524061, 2002.
- [39] Maria Cristina Mozzati, Carlo Bruno Azzoni, Doretta Capsoni, Marcella Bini, and Vincenzo Massarotti. Electron paramagnetic resonance investigation of polycrystalline $CaCu_3Ti_4O_{12}$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(43) :7365, 2003.
- [40] Y. J. Kim, S. Wakimoto, S. M. Shapiro, P. M. Gehring, and A. P. Ramirez. Neutron scattering study of antiferromagnetic order in $CaCu_3Ti_4O_{12}$. 121(11) :625, 2002.
- [41] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 66(5) :052105, 2002. APS.
- [42] Hongtao Yu, Hanxing Liu, Dabing Luo, and Minghe Cao. Microwave synthesis of high dielectric constant $CaCu_3Ti_4O_{12}$. *Journal of Materials Processing Technology*, In Press, Accepted Manuscript, 2008.
- [43] S Ezhilvalavan and Tseung-Yuen Tseng. Progress in the developments of $(Ba, Sr)TiO_3$ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs. *Materials Chemistry and Physics*, 65(3) :227 – 248, 2000.
- [44] L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, R. S. De Oliveira, J. M. Sasaki, and A. S. B. Sombra. Electrical and optical properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas. 39(2) :145, 2003.
- [45] L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, R. S. de Oliveira, and A. S. B. Sombra. Dielectric permittivity and loss of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 15 :657–663, 2004. 10.1023/B :JMSE.0000038920.30408.77.
- [46] Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret, S. W. Liu, C. L. Chen, L. Chen, R. P. Bontchev, A. Jacobson, J. C. Jiang, E. I. Meletis, J. Horwitz, and H. D. Wu. Epitaxial growth of dielectric $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films on (001) $LaAlO_3$ by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 81(4) :631–633, 2002.
- [47] W. Si, E. M. Cruz, P. D. Johnson, P. W. Barnes, P. Woodward, and A. P. Ramirez. Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$ grown by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 81(11) :2056–2058, 2002.
- [48] Tuson Park, Z. Nussinov, K. R. A. Hazzard, V. A. Sidorov, A. V. Balatsky, J. L. Sarrao, S. W. Cheong, M. F. Hundley, Jang-Sik Lee, Q. X. Jia, and J. D. Thompson. A Novel Dielectric Anomaly in Cuprates and Nickelates : Signature of an Electronic Glassy State. *Phys.Rev.Lett.*, 94 :017002, 2005.
- [49] A.R. West, T.B. Adams, F.D. Morrison, and D.C. Sinclair. Novel high capacitance materials :- $BaTiO_3$: La and $CaCu_3Ti_4O_{12}$. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6) :1439 – 1448, 2004.
- [50] G. Rupprecht and R. O. Bell. Dielectric constant in paraelectric perovskites. *Phys. Rev.*, 135 :A748–A752, Aug 1964.

- [51] L. Eric Cross. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 76(1) :241–267, 1987.
- [52] S. Krohns, J. Lu, P. Lunkenheimer, V. Brizé, C. Autret-Lambert, M. Gervais, F. Gervais, F. Bouré, F. Porcher, and A. Loidl. Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 72(2) :173–182, November 2009.
- [53] Awatef Hassini, Monique Gervais, Jerome Coulon, Vinh Ta Phuoc, and Francois Gervais. Synthesis of $\text{Ca}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{TiO}_3$ and infrared characterization of role played by copper. *Materials Science and Engineering B*, 87(2) :164–168, 2001.
- [54] N. Kolev, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk, and M. N. Iliev. Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(13) :1321021, 2002.
- [55] Lixin He, J. B. Neaton, David Vanderbilt, and Morrel H. Cohen. Lattice dielectric response of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from first principles. *Phys. Rev. B*, 67 :012103, Jan 2003.
- [56] Y. Liu, R. L. Withers, and X. Y. Wei. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(13) :1–4, 2005.
- [57] Y. Zhu, J. C. Zheng, L. Wu, A. I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup, and W. Ku. Nanoscale Disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A New Route to the Enhanced Dielectric Response. *Physical Review Letters*, 99(3) :037602, 2007.
- [58] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl. Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Applied Physics Letters*, 91(2) :022910, 2007.
- [59] R. Mauczok and R. Wernicke. Ceramic boundary-layer capacitors. *Philips Technical Review*, 41(11) :338 – 346, 1983.
- [60] Derek C. Sinclair, Timothy B. Adams, Finlay D. Morrison, and Anthony R. West. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, 80(12) :2153–2155, 2002.
- [61] J. Li, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Solid State Communications*, 135(4) :260, 2005.
- [62] T. T. Fang and C. P. Liu. Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials*, 17(20) :5167–5171, 2005.
- [63] Fang Tsang-Tse and Shiao Hsu-Kai. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(11) :2072 – 2079, 2004.
- [64] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Advanced Materials*, 14(18) :1321, 2002.
- [65] Chen Kai, Li Wei, Liu Yun-Fei, Bao Peng, Lu Xiao-Mei, and Zhu Jin-Song. Investigation of the Size Effect on the Giant Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramic. *Chinese Physics Letters*, 21(9) :1815, 2004.
- [66] J. Li, K. Cho, N. Wu, and A. Ignatiev. Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 11(3) :534, 2004.
- [67] B. A. Bender and M. J. Pan. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Materials Science and Engineering B*, 117(3) :339, 2005.
- [68] S. Aygun, X. Tan, J. P. Maria, and D. Cann. Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Electroceramics*, 15(3) :203, 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [69] G. Zang, J. Zhang, P. Zheng, J. Wang, and C. Wang. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. 38(11) :1824, 2005.
- [70] L. Ni, X. M. Chen, X. Q. Liu, and R. Z. Hou. Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Communications*, 139(2) :45–50, 2006.
- [71] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang. Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 99(8) :084106, 2006.
- [72] Julie J. Mohamed, Sabar D. Hutagalung, M. Fadzil Ain, Karim Deraman, and Zainal A. Ahmad. Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. *Materials Letters*, 61(8-9) :1835 – 1838, 2007.
- [73] J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby, and A. W. Sleight. Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of " $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ". *Chemistry of Materials*, 16(25) :5223, 2004.
- [74] Ruben Weht and Warren E. Pickett. Magnetoelectronic properties of a ferrimagnetic semiconductor : The hybrid cupromanganite $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B*, 65(1) :014415, 2001.
- [75] Clair C. Calvert, W. Mark Rainforth, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. EELS characterisation of bulk $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. In Press, Uncorrected Proof, 2006.
- [76] Sung-Yoon Chung, Il-Doo Kim, and Suk-Joong L Kang. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nature Materials*, 3(11) :774–778, 2004.
- [77] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzatic, and C. B. Azzoni. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(12) :4494, 2004.
- [78] Loic Marchin, Sophie Guillemet-Fritsch, Bernard Durand, Andrey A. Levchenko, Alexandra Navrotsky, and Thierry Lebey. Grain Growth-Controlled Giant Permittivity in Soft Chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2) :485–489, 2008.
- [79] T. T. Fang and H. K. Shiao. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(11) :2072, 2004.
- [80] P. R. Bueno, M. A. Ramirez, J. A. Varela, and E. Longo. Dielectric spectroscopy analysis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline systems. *Applied Physics Letters*, 89(19) :191117, 2006.
- [81] Guanghan Cao, Lixin Feng, and Cao Wang. Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(9) :2899, 2007.
- [82] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane, and J. Taftø. Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(1) :014118, 2005.
- [83] Shri B. Prakash and K. B. R. Varma. Influence of sintering conditions and doping on the dielectric relaxation originating from the surface layer effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 :490 – 502, 2007.
- [84] T.B. Adams, D.C. Sinclair, and A.R. West. Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10) :3129 – 3135, 2006.
- [85] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(17) :1, 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [86] Jing Yang, Mingrong Shen, and Liang Fang. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. *Materials Letters*, 59 :3990–3993, 2005.
- [87] J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, M. L. Zhao, J. C. Li, and J. F. Wang. Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures. *Applied Physics Letters*, 87(14) :142901, 2005. AIP.
- [88] Romain Bodeux, Monique Gervais, Jérôme Wolfman, Cécile Autret-Lambert, Guozhen Liu, and François Gervais. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors : Evidence of the presence of a Schottky type barrier at the bottom electrode. *Thin Solid Films*, 520(7) :2632 – 2638, 2012.
- [89] Duk-keun Yoo and Sang-Im Yoo. Microstructures and Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Polycrystalline Ceramics. *Solid State Phenomena*, 124-126 :143–146, 2007.
- [90] Ni Wei-qing, Yu Jian-Chang, Zheng Xing-Hua, and Liang Bing-Liang. Effet of sintering process on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Electronic Components & Materials*, 25(10) :26–29, 2006.
- [91] http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/3t2_llb.pdf.
- [92] T. Roisnel J. Rodriguez-Carvajal. Fullprof 98 and winplotr new windows 95 / nt applications for diffraction. *Commission for powder diffraction, International Union of Crystallography*, Newsletter 20, 1998.
- [93] H.M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22 :151–152, 1967.
- [94] C.J. Howard R.J. Hill. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the rietveld method. *Journal Applied Crystallography*, 20 :467, 1987.
- [95] J.-F. Berar and P. Lelann. Esds and estimated probable error obtained in rietveld refinements with local correlations. *Journal of Applied Crystallography*, pages 1 – 5, 1991.
- [96] J. Pannetier. Formation permanente du cnrs. *ILL Grenoble*, page Nantes, 1995.
- [97] R.P. Gupta and S.K. Sen. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. *Physical Review B (Solid State)*, 10(1) :71 – 77, 1974.
- [98] R.P. Gupta and S.K. Sen. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. ii. *Physical Review B (Solid State)*, 12(1) :15 – 19, 1975.
- [99] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5 :4709–4714, Jun 1972.
- [100] <http://people.mbi.ucla.edu/sawaya/m230d/Data/data.html>.
- [101] Hiraga Kenji Daisuke Shindo. *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*. Springer, January 15 1999.
- [102] <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemswebsite/jems.html>.
- [103] J. M. Cowley and A. F. Moodie. The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, 10(10) :609–619, 1957.
- [104] D. C. Sinclair and A. R. West. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO_3 showing positive temperature coefficient of resistance. *Journal of Applied Physics*, 66(8) :3850–3856, 1989.
- [105] PJW Debye. Polar molecules. *Dover Publication*, 1929.
- [106] Kenneth S. Cole Robert H. Cole. Dispersion and absorption in dielectric i. *Journal of Chemical Physics*, 9 :341–351, February 1941.
- [107] Kenneth S. Cole Robert H. Cole. Dispersion and absorption in dielectric ii. *Journal of Chemical Physics*, 10 :98–105, October 1941.
- [108] Sverre Grimnes Orjan G. Martinsen. Cole electrical impedance model - a critique and an alternative. *Transactions on Biomedical Engineering*, 52 :132–135, January 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [109] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *The Journal of Chemical Physics*, 19(12) :1484–1490, 1951.
- [110] S. Havriliak, S. Negami. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 14 :99–117, 1966. 1935-3065 10.1002/polc.5070140111.
- [111] J.Y. Li, X.T. Zhao, S.T. Li, and M.A. Alim. Intrinsic and extrinsic relaxation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics : Effect of sintering. *Journal of Applied Physics*, 108(10) :104104, 2010.
- [112] X Kuang, M. Allix, R.M. Ibberson, J.B. Claridge, Niu Hongjun, and M.J. Rosseinsky. Oxygen vacancy ordering phenomena in the mixed-conducting hexagonal perovskite $\text{Ba}_7\text{Y}_2\text{Mn}_3\text{Ti}_2\text{O}_{20}$. *Chemistry of Materials*, 19(11) :2884 – 2893, 2007.
- [113] J.B. Goodenough. *Les oxydes des métaux de transition*. 1973.
- [114] G.W. Oosterhout E.J.W. VerWey, P.W. Haaijman. Controlled-valency semiconductors. *Philips Rev. Rep.*, 5 :173–187, 1950.
- [115] K. Chen, W. Li, Y. F. Liu, P. Bao, X. M. Lu, and J. S. Zhu. Investigation of the size effect on the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. *Chinese Physics Letters*, 21(9) :1815, 2004.
- [116] W. Q. Ni, X. H. Zheng, and J. C. Yu. Sintering effects on structure and dielectric properties of dielectrics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 42(3) :1037–1041, 2007.
- [117] A. F. L. Almeida, R. R. Silva, H. H. B. Rocha, P. B. A. Fechine, F. S. A. Cavalcanti, M. A. Valente, F. N. A. Freire, R. S. T. M. Sohn, and A. S. B. Sombra. Experimental and numerical investigation of a ceramic dielectric resonator (DRA) : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). *Physica B : Condensed Matter*, 403(4) :586–594, 2008.
- [118] V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, and F. Gervais. Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, 129(1-3) :135–138, 2006.
- [119] André Douy. Polyacrylamide gel : an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(7) :699–707, 2001. 1466-6049 doi : DOI : 10.1016/S1466-6049(01)00188-X.
- [120] Péchini. 11 July 1967.
- [121] Yu Hongtao, Liu Hanxing, Luo Dabing, and Cao Minghe. Microwave synthesis of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Materials Processing Technology*, 208(1) :145 – 148, 2008.
- [122] Péchini, Juillet 1967.
- [123] X. Li, V. Agarwal, M. Liu, and W. Rees, Jr. Investigation of the mechanism of sol-gel formation in the $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /citric acid/ethylene glycol system by solution state ^{87}Sr nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 15 :2393–2399, November 1999.
- [124] Xiaojun Kuang, Hong Zhu, Mathieu Allix, Craig A. Bridges, Matthew J. Rosseinsky, and Yuexiang Li. Oxygen-deficiency-induced 6H-polymorph of hexagonal perovskite $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5} - \delta$: synthesis, structure and properties. *J. Mater. Chem.*, 22 :8103–8109, 2012.
- [125] H. Yang, Z. Cao, X. Shen, W. Feng, J. Jiang, J. Dai, and R. Yu. Structure and polytypic faults in $\text{Ba}_4\text{NdMn}_3\text{O}_{12}$ compound. *Journal of Materials Science*, 43 :5679–5684, 2008. 10.1007/s10853-008-2798-4.

- [126] Antonio F Fuentes, Khalid Boulahya, and Ulises Amador. Novel rare-earth-containing managanites $Ba_4REMn_3O_{12}$ (RE=Ce, Pr) with 12R structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(3) :714 – 720, 2004.
- [127] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West. Giant barrier layer capacitance effects in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. *Advanced Materials*, 14(18) :1321, 2002.
- [128] Jean-Pierre Bonnet Didier Bernache-Assollant. *Frittage : aspects physico-chimiques*, volume AF6. Techniques de l'Ingénieur.
- [129] Xue Hao, Guan Xiangfeng, Yu Rong, and Xiong Zhaoxian. Dielectric properties and current-voltage nonlinear behavior of $Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 482(1) :L14 – L17, 2009.
- [130] Xiaojun Kuang, Hong Zhu, Mathieu Allix, Craig A. Bridges, Matthew J. Rosseinsky, and Yuexiang Li. Oxygen-deficiency-induced 6H-polymorph of hexagonal perovskite $Ba_4Y Mn_3O_{11.5-\delta}$: synthesis, structure and properties. *J. Mater. Chem.*, 22 :8103–8109, 2012.
- [131] Tristan Barbier, Cécile Autret-Lambert, Christophe Honstrette, François Gervais, and Marc Lethiecq. Dielectric properties of hexagonal perovskite ceramics prepared by different routes. *Materials Research Bulletin*, (0) :-, 2012.
- [132] J. Xu and M. Itoh. Unusual Dielectric Relaxation in Lightly Doped n-Type Rhombohedral $BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O_3$:Ta Ferroelectric Ceramics. *Chem. Mater.*, 17(7) :1711–1716, 2005.
- [133] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik. High dielectric permittivity in $AF e_{1/2}B_{1/2}O_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca ; B=Nb, Ta, Sb). *Journal of Applied Physics*, 93(7) :4130–4136, 2003.
- [134] S. Garcia-Martin, A. Morata-Orrantia, M.H. Aguirre, and M.A. Alario-Franco. Giant barrier layer capacitance effects in the lithium ion conducting material $La_{0.67}Li_{0.25}Ti_{0.75}Al_{0.25}O_3$. *Applied Physics Letters*, 86(4) :43110 – 43113, 2005.
- [135] B. Bochu, J. Chenavas, A. Collomb, M.N. Deschizeaux, G. Fillion, J.C. Joubert, and M. Marezio. Synthesis, structure characterisation and magnetic properties of some new magnetic perovskite-like oxides. In *Physica B & C*, pages 929 – 930, Lab. de Genie Phys., INPG, Grenoble, France, 1977.
- [136] Virginie Brizé, Cécile Autret-Lambert, Jérôme Wolfman, Monique Gervais, and François Gervais. Synthesis and microstructural TEM investigation of $CaCu_3Ru_4O_{12}$ ceramic and thin film. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(10) :2719 – 2723, 2011.
- [137] N. Créon, C. Michel, M. Hervieu, A. Maignan, and B. Raveau. Cationic ordering in hexagonal perovskite derivatives : 12 R-ordered polytype oxides, $Ba_{12}Ca_3Mo_3Mn_6O_{36}$ and $Ba_{12}In_3Mn_9O_{34.5}$. *Solid State Sciences*, 5(1) :243 – 248, 2003. Dedicated to Sten Andersson for his scientific contribution to Solid State and Structural Chemistry.
- [138] D. Altermatt and I.D. Brown. The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures. *Acta Crystallographica, Section B (Structural Science)*, pages 240 – 244, 1985.
- [139] X Kuang, X Jing, C.-K. Loong, E.E. Lachowski, J.M.S. Skakle, and A.R. West. A new hexagonal 12-layer perovskite-related structure : $Ba_6R_2Ti_4O_{17}$ (R = Nd and Y). *Chemistry of Materials*, 14(10) :4359 – 4363, 2002.
- [140] Y. Doi, K. Matsuhira, and Y. Hinatsu. Crystal structures and magnetic properties of 6H-perovskites $Ba_3MRu_2O_9$ (M = Y, In, La, Sm, Eu, and Lu). *Journal of Solid State Chemistry*, 165(2) :317 – 323, 2002.
- [141] Zhenxing Yue, Fei Zhao, Zhilun Gui, and Longtu Li. Phases, microstructure and microwave dielectric properties of hexagonal perovskite $Ca(La_{1-x}Nd_x)_4Ti_4O_{15}$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 395(1 - 2) :126 – 131, 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [142] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica, Section A (Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography)*, pages 751 – 767, 1976.
- [143] J.M. González-Calbet, M. Parras, J. Alonso, and M. Vallet-Regí. Prediction of Novel $BaMnO_{3-y}$ ($0 < y < 0.1$) Perovskite Related Phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 111(1) :202 – 207, 1994.
- [144] L. D. Yao, H. Yang, W. Zhang, F. Y. Li, C. Q. Jin, and R. C. Yu. Structures and physical properties of $La_xCa_{4-x}Mn_3O_{10}$, ($x = 0, 0.1$) synthesized under high pressure. *Journal of Applied Physics*, 100(2) :023907, 2006.
- [145] H. Yang, R.F. Yang, Q.A. Li, F.Y. Li, C.Q. Jin, and R.C. Yu. Synthesis and atom-scale microstructure of $Ba_6Mn_5O_{16}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(11) :2365 – 2369, 2006.
- [146] J.J. Adkin and M.A. Hayward. $BaMnO_{3-x}$ revisited : a structural and magnetic study. *Chemistry of Materials*, 19(4) :755 – 762, 2007.
- [147] H.W. Nesbitt and D. Banerjee. Interpretation of xps mn(2p) spectra of mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of mno₂ precipitation. *American Mineralogist*, 83 :305–315, 1998.
- [148] S. B. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley, S. Ali, S.-W. Cheong, and S. Schultz. Evidence for collective spin dynamics above the ordering temperature in $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 53 :6521–6525, Mar 1996.
- [149] A. Shengelaya, Guo-meng Zhao, H. Keller, and K. A. Müller. EPR Evidence of Jahn-Teller Polaron Formation in $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+y}$. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :5296–5299, Dec 1996.
- [150] C Autret, M Gervais, F Gervais, N Raimboux, and P Simon. Signature of ferromagnetism, antiferromagnetism, charge ordering and phase separation by electron paramagnetic resonance study in rare earth manganites, $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln = rare earth, A=Ca, Sr). *Solid State Sciences*, 6(8) :815 – 824, 2004.
- [151] John T. S. Irvine, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3) :132–138, 1990. 1521-4095 10.1002/adma.19900020304.
- [152] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, and A.R. West. Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(3) :531 – 538, 2001.
- [153] H. Ismael, M.K. El Nimr, A.M. Abou El Ata, M.A. El Hiti, M.A. Ahmed, and A.A. Murakhovskii. Dielectric behavior of hexaferrites $BaCo_{2-x}Zn_xFe_{16}O_{27}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 150(3) :403 – 408, 1995.
- [154] H.M. Zaki. AC conductivity and frequency dependence of the dielectric properties for copper doped magnetite. *Physica B : Condensed Matter*, 363(1 - 4) :232 – 244, 2005.
- [155] C. G. Koops. On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies. *Phys. Rev.*, 83 :121–124, Jul 1951.
- [156] N. Rezlescu and E. Rezlescu. Abnormal dielectric behaviour of copper containing ferrites. *Solid State Communications*, 14(1) :69 – 72, 1974.
- [157] W. Kobayashi and I. Terasaki. Unusual impurity effects on the dielectric properties of $CaCu_{3-x}Mn_xTi_4O_{12}$. 329-333(Part 2) :771, 2003.
- [158] Ming Li, Antonio Feteira, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 88(23) :232903, 2006.
- [159] Shuhua Jin, Haiping Xia, and Yuepin Zhang. Effect of La-doping on the properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ dielectric ceramics. *Ceramics International*, 35(1) :309 – 313, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [160] Shri B. Prakash and K. B. R. Varma. Microstructural and dielectric properties of donor doped (La^{3+}) $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics . *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 17(11) :899–907, 2006.
- [161] Wang Li, Shen-Yu Qiu, Nan Chen, Bing-Fa Liu, and Guo-Ping Du. Enhanced dielectric properties and sinterability of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics by Sr^{2+} doping. *Physica B : Condensed Matter*, 405(4) :1193 – 1196, 2010.
- [162] Chun-Hong Mu, Peng Liu, Ying He, Jian-Ping Zhou, and Huai-Wu Zhang. An effective method to decrease dielectric loss of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1-2) :137 – 141, 2009.
- [163] R. Schmidt and D.C. Sinclair. Anomalous Increase of Dielectric Permittivity in Sr-Doped CCTO Ceramics $Ca_{1-x}Sr_xCu_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.2$). *Chemistry of Materials*, 22(1) :6 – 8, 2010.
- [164] V. Mehta, O. Guillot-Noël, D. Simons, D. Gourier, Ph. Goldner, and F. Pellé. EPR Identification of coupled Yb^{3+} ion pairs in optically bistable compound $CsCdBr_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324 :308–311, 2001.
- [165] C. Bonardi, C.J. Magon, E.A. Vidoto, M.C. Terrile, L.E. Bausa, E. Montoya, D. Bravo, A. Martin, and F.J. Lopez. EPR spectroscopy of Yb^{3+} in $LiNbO_3$ and $Mg : LiNbO_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324 :340–343, 2001.
- [166] Congling Yin, Guobao Li, Tounan Jin, Liping You, Julian Tao, James W. Richardson, Chun-K. Loong, Junliang Sun, Fuhui Liao, and Jianhua Lin. Synthesis, Structure, and Characterization of the Hexagonal Perovskite $Ba_5In_{0.93}Mn_4O_{14.40}$. *Chem. Mater.*, 20(6) :2110–2116, 2008.
- [167] J.E. Joy, E. Atamanik, R. Mani, A. Nag, R.M. Tiwari, V. Thangadurai, and J. Gopalakrishnan. $Ba_3M^{III}TiM^VO_9$ ($M^{III} = Fe, Ga, Y, Lu$; $M^V = Nb, Ta, Sb$) perovskite oxides : Synthesis, structure and dielectric properties. *Solid State Sciences*, 12(12) :1970 – 1976, 2010.
- [168] L. Miranda, A. Feteira, D.C. Sinclair, M.G. Hernandez, K. Boulahya, M. Hernando, A. Varela, J.M. Gonzalez-Calbet, and M. Parras. Study of the structural, magnetic, and electrical properties of the 5H hexagonal-type perovskite $BaMn_{0.2}Co_{0.8}O_{2.80}$. *Chemistry of Materials*, 20(8) :78 – 88, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

Résumé :

La problématique des condensateurs céramiques à très hautes performances est récurrente dans de nombreux secteurs de l'énergie électrique. Elle prend toute son acuité en microélectronique « nomade », où les circuits doivent être de plus en plus miniaturisés. Ces condensateurs, peuvent occuper jusqu'à 50 % de l'espace sur le circuit imprimé, réduire leurs dimensions devient donc un impératif. Dans ce contexte de nouveaux matériaux à permittivité colossale ont été découverts, comme par exemple $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). Le mécanisme IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance), décrivant des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants, permet aujourd'hui d'expliquer ces fortes permittivités. Cependant l'origine de la semi-conductivité des grains ainsi que le caractère isolant des joints de grains donne encore matière à controverse. Ce travail a donc un double objectif, d'une part concevoir un matériau possédant des propriétés diélectriques similaires à CCTO, et d'autre part comprendre les différents mécanismes responsables de ces permittivités exceptionnelles. La première partie de ce manuscrit présente les caractéristiques d'usages des condensateurs, elle a également pour objectif de lister les mécanismes qui ont été proposés par la communauté scientifique pour tenter d'expliquer la forte permittivité de CCTO. La deuxième partie présente d'une part les techniques de caractérisations qui ont été utilisées pour analyser les composés présentés dans ce manuscrit, en insistant plus particulièrement sur la spectroscopie d'impédance, largement utilisée dans cette étude. Elle présente d'autre part les techniques de synthèses qui ont été expérimentées pour synthétiser un nouveau matériau à permittivité colossale : $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$. Les caractérisations structurale et micro-structurale de $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$ seront évoquées dans la troisième partie de ce manuscrit. Enfin, les diverses optimisations qui ont été réalisées sur $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$, pour tenter d'améliorer ces propriétés diélectriques, seront évoquées. Nous détaillerons dans cette dernière partie les substitutions ayant été réalisées sur le site du baryum et du manganèse, ainsi que la création d'une phase possédant un cation différent de l'actuel yttrium et présentant également des propriétés diélectriques très intéressantes.

Abstract :

The problem of ceramic capacitors with very high performance is recurrent in many areas of Electrical Energy. It takes all its acuteness in « nomadic » microelectronics (cell phone, tablet, mp3 player...) where the circuits must be increasingly miniaturized. These capacitors can take up to 50 % of the space on the PCB, reducing their size becomes an imperative. In this context new materials with colossal permittivity were discovered, such $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). The mechanism IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance), describing semiconductor grains and insulating grain boundaries can now explain these high permittivities. However, the origin of the semiconductivity grains and the insulating character of grain boundaries give even controversial. The aim is thus two-fold, on one hand to synthesize a material possessing similar dielectric properties to CCTO, and on the other hand to understand the various mechanisms responsible for these exceptional permittivity. The first part of this thesis presents various characteristics of capacitors uses, it also aims to list the mechanisms that have been proposed by the scientific community to try to explain the high permittivity of CCTO. The second part presents firstly the characterization techniques which were used to analyze all the compounds described in this manuscript, with particular emphasis on impedance spectroscopy. It presents on the other hand synthesis techniques that have been tried to synthesize a new material with colossal permittivity : $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$. Structural and micro-structural characterizations of $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$ will be discussed in the third part to the manuscript. Finally, the various optimizations that were performed on $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11,5\pm\delta}$, to try to improve the dielectric properties, will be discussed. We detail in this last part substitutions having been made on the site of barium and manganese and the creation of a phase having a different cation in the present yttrium site and having dielectric properties very interesting also.